



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105368446 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201510962782. 1

(22) 申请日 2015. 12. 19

(71) 申请人 江西冠能光电材料有限公司
地址 337004 江西省萍乡市上栗县赤山工业园 (国家新材料产业示范萍乡基地)

(72) 发明人 李晓常 洪海兵

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事务所 (普通合伙) 33228
代理人 沈亚芳

(51) Int. Cl.
C09K 11/06(2006. 01)
C07F 15/00(2006. 01)
H01L 51/54(2006. 01)

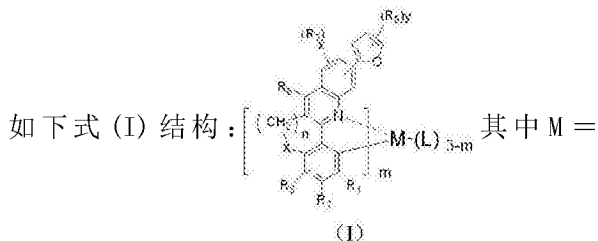
权利要求书5页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

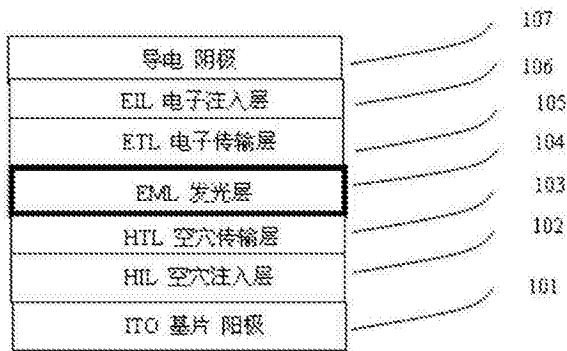
含咪喃的电致发光材料及其制备的有机电致发光器件

(57) 摘要

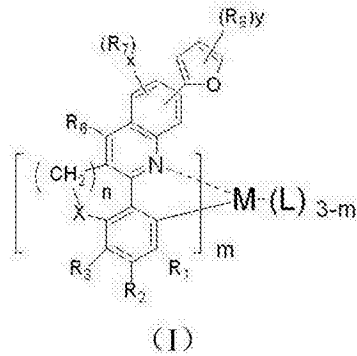
一种含咪喃的电致发光材料, 该材料具有



Ir (铱)、Eu (铕) 或 Os (锇); m = 1-3; L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体; R₁-R₃, R₆-R₈ 为 H, D, F, 碳原子数小于 12 的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, -CN, -NO₂, 或是苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 咪喃基, 取代咪喃基, 茱基, 取代茱基, 咪唑基, 取代咪唑基; (R₇)_x 中 x = 1 ~ 3; (R₈)_y 中 y = 1-2; 共价键连接单元中 X = O, S, Se, Si, n = 0-7。

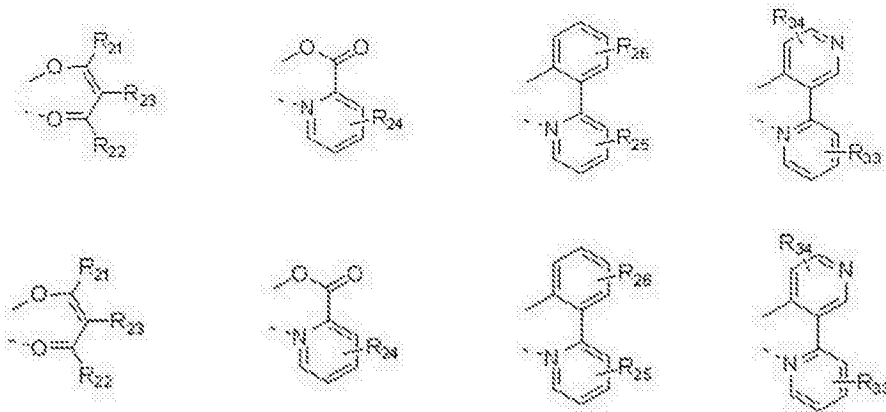


1. 一种含咪喃的电致发光材料,其特征在于:该材料具有如下式(I)结构:



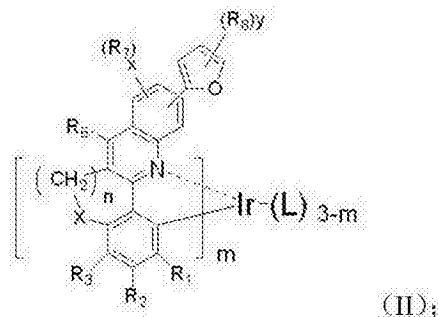
其中 M = Ir, Eu 或 Os ; m = 1-3 ; L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体 ; R₁-R₃, R₆-R₈ 为 H, D, F, 碳原子数小于 12 的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, -CN, -NO₂, 或是苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 咪喃基, 取代咪喃基, 苄基, 取代苄基, 咪唑基, 取代咪唑基 ; (R₇)_x 中 x = 1 ~ 3 ; (R₈)_y 中 y = 1-2 ; 共价键连接单元中 X = O, S, Se, Si, n = 0-7。

2. 根据权利要求 1 所述的含咪喃的电致发光材料,其特征在于:所述的 L 的结构包括:



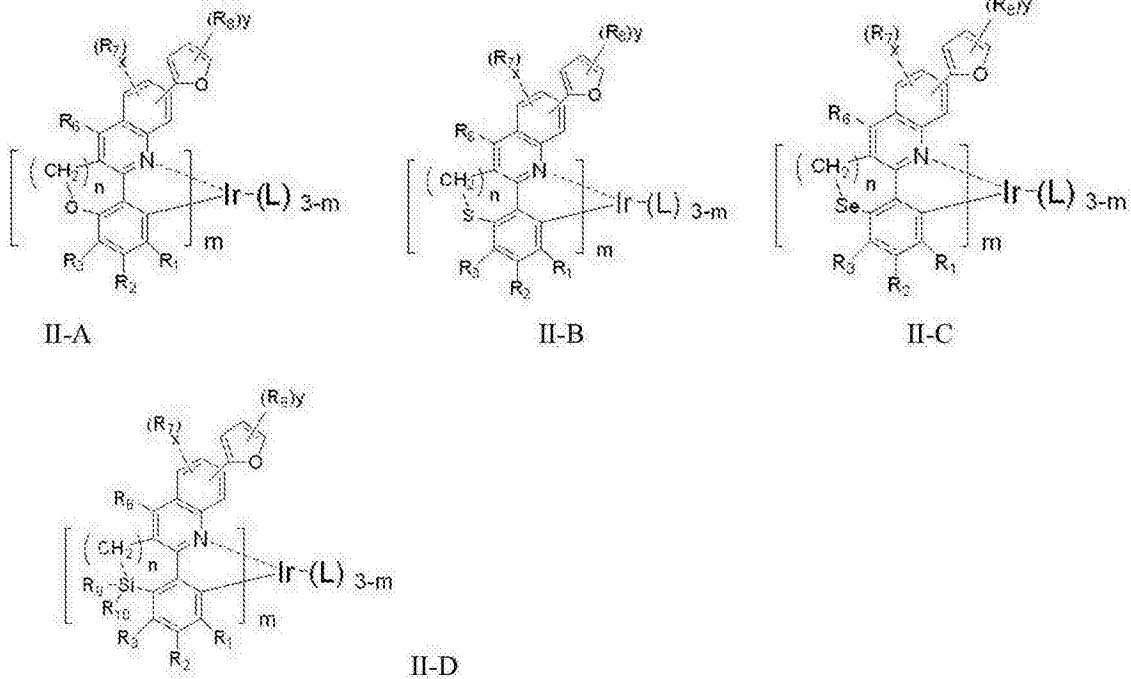
其中 R₂₁₋₃₆ 为 H, D, 碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、烷氧基、硅烷基、部分或全部氟化烷基, 苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 咪喃基, 取代咪喃基。

3. 根据权利要求 1 所述的含咪喃的电致发光材料,其特征在于:该材料具有如下式(II)的结构:



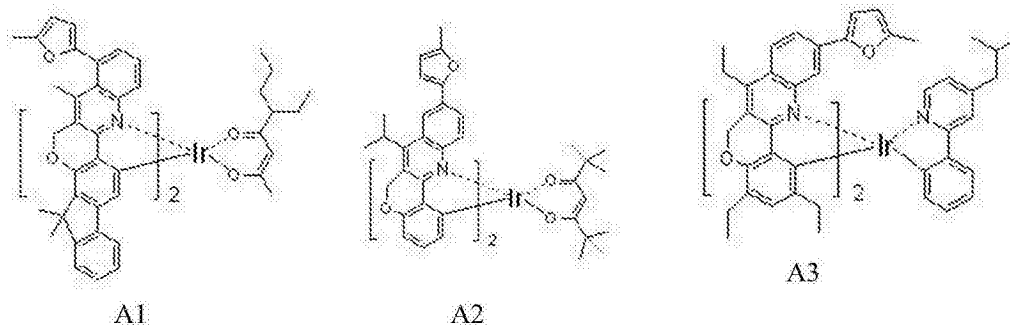
其中 L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体, m = 1-3 ; R₁-R₃, R₆-R₈ 为 H, D, F, 碳原子数小于 12 的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, -CN, -NO₂, 或是苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 咪喃基, 取代咪喃基, 苄基, 取代苄基, 咪唑基, 取代咪唑基 ; (R₇)_x 中 x = 1 ~ 3 ; (R₈)_y 中 y = 1-2 ; 共价键连接单元中 X = O, S, Se, Si, n = 0-7。

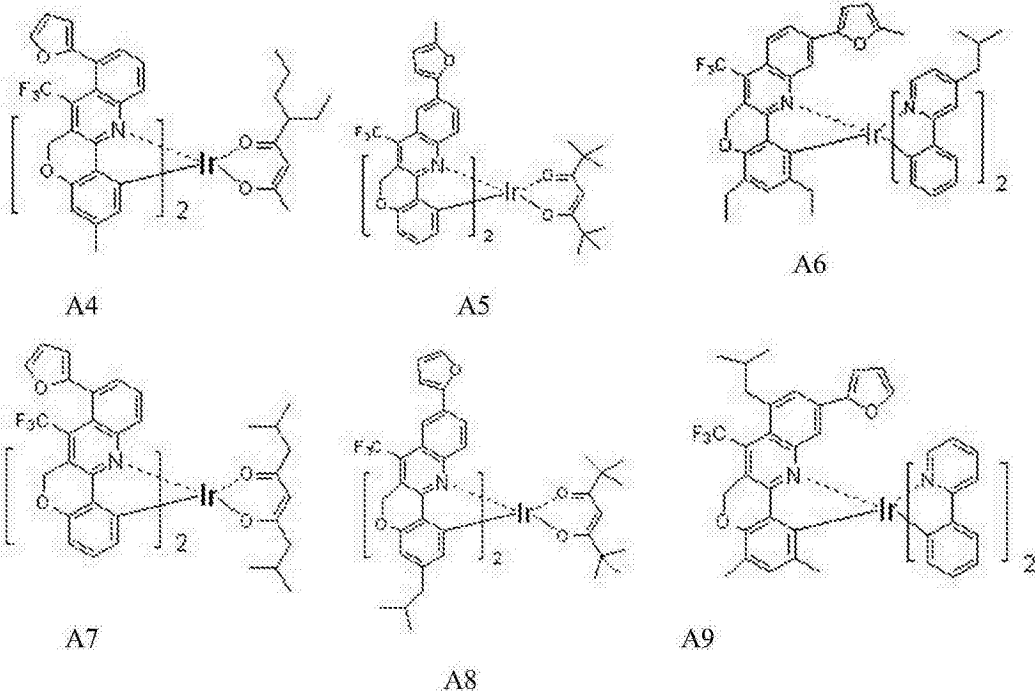
4. 根据权利要求 3 所述的含咪喃的电致发光材料,其特征在于:所述的式 (II) 结构包括:



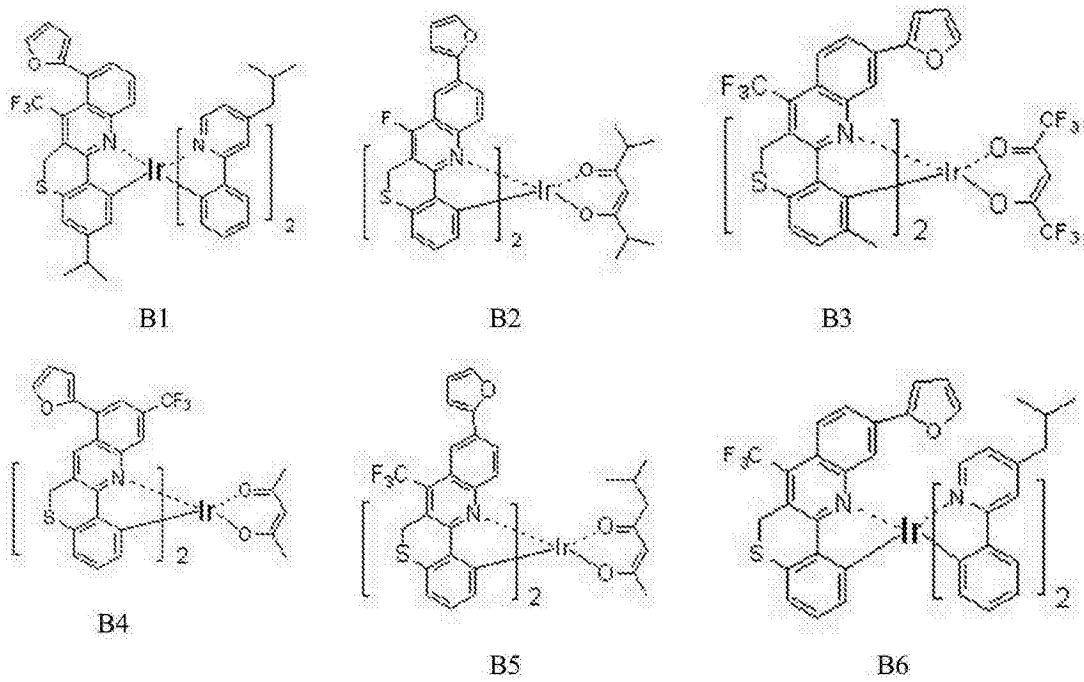
其中 L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿整合辅助配体, $m = 1-3$; R_1-R_3, R_6-R_8 为 H, D, F, 碳原子数小于 12 的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, $-CN, -NO_2$, 或是苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 咪喃基, 取代咪喃基, 芴基, 取代芴基, 咔唑基, 取代咔唑基; $(R_7)_x$ 中 $x = 1 \sim 3$; $(R_8)_y$ 中 $y = 1-2$; $n = 0-7$; II-D 中的 R_9, R_{10} 可为 H, 碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、烷氧基, 碳原子数为 16 的芳环、芳杂环。

5. 根据权利要求 4 所述的含咪喃的电致发光材料,其特征在于:所述的式 (II-A) 结构包括:

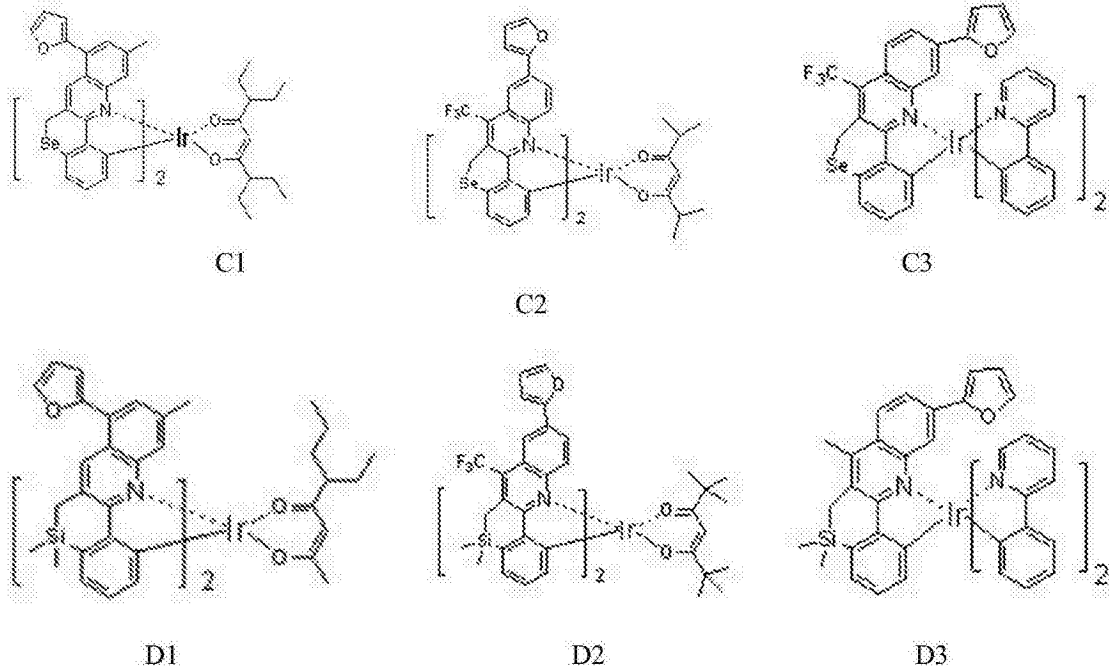




6. 根据权利要求 4 所述的含咪喃的电致发光材料,其特征在於:所述的式 (II-B) 结构包括:



7. 根据权利要求 4 所述的含咪喃的电致发光材料,其特征在於:所述的式 (II-C) 和 (II-D) 结构包括:

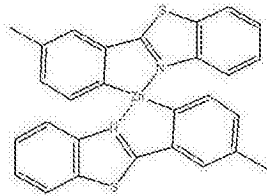


8. 一种有机电致发光器件,其特征在于:该器件包括:

- (a) 一个阳极;
- (b) 一个阴极;

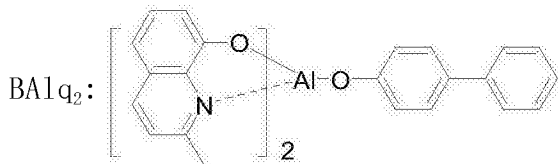
(c) 一夹心于阳极和阴极之间的发光层,其中发光层中含权利要求 1 的含咪喃的电致发光材料。

9. 根据权利要求 8 所述的有机电致发光器件,其特征在于:所述的阳极上有一层空穴注入层,空穴注入层邻接有一层空穴传输层,空穴注入层邻接有一层发光层,其中发光层中含有主体材料和重量百分比含量为 1-20%权利要求 1 所述的含咪喃的电致红色发光材料;所述的主体材料为:

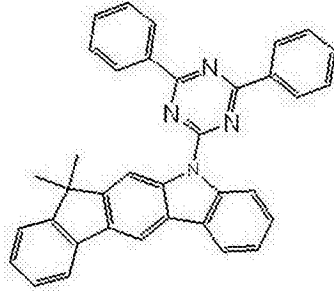


(Me-PBT)₂Zn。

10. 根据权利要求 9 所述的有机电致发光器件,其特征在于:所述的主体材料中还可掺入另一辅助主体材料或共主体材料:



或是 TA-ICz 化合物:



;共主体材料或辅助主体材在整体主体材料中的重量百分比为 1 ~ 49%。

含呋喃的电致发光材料及其制备的有机电致发光器件

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种发光金属络合物及其制备的有机电致发光器件。所披露化合物采用共价键接一呋喃,使发光配体中的共轭结构拓展,有利于成为更加稳定的结构,可应用于有机发光 OLED 器件,改善发光 OLED 显示器件的应用性能;具体为一种含呋喃的电致发光材料及其制备的有机电致发光器件。

背景技术：

[0002] 有机半导体材料属于新型光电材料,其大规模研究起源于 1977 年由白川英树, A. Heeger 及 A. McDiarmid 共同发现了导电率可达铜水平的掺杂聚乙炔。随后,1987 年 Kodak 公司的 C. Tang 等发明了有机小分子发光二极管 (OLED),和 1990 年剑桥大学 R. Friend 及 A. Holmes 发明了聚合物发光二极管 P-OLED,以及 1998 年 S. Forrest 与 M. Thomson 发明了效率更高的有机磷光发光二极管 PHOLED。由于有机半导体材料具有结构易调可获得品种多样,能带可调,甚至如塑料薄膜加工一样的低成本好处,加上有机半导体在导电薄膜,静电复印,光伏太阳能电池应用,有机薄膜晶体管逻辑电路,和有机发光 OLED 平板显示与照明等众多应用,白川-Heeger-McDiarmid 三位科学家于 2000 年获得诺贝尔化学奖。

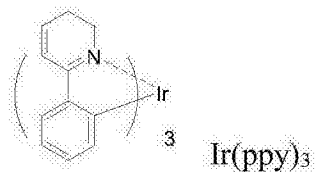
[0003] 作为下一代平板显示应用的有机电致发光二极管,有机光电半导体材料要求有: 1. 高发光效率; 2. 优良的电子与空穴稳定性; 3. 合适的发光颜色; 4. 优良的成膜加工性。原则上,大部分共轭性有机分子(包含星射体),共轭性聚合物,和含有共轭性发色团配体的有机重金属络合物都有具备电激发光性能,应用在各种发光二极管,如有机小分子发光二极管 (OLED),聚合物有机发光二极管 (POLED),有机磷光发光二极管 (PHOLED)。磷光 PHOLED 兼用了单线激发态(荧光)和三线激发态(磷光)的发光机理,显然比小分子 OLED 及高分子 POLED 高得多的发光效率。PHOLED 制造技术和出色的 PHOLED 材料都是实现低功耗 OLED 显示和照明所必不可少的。PHOLED 的量子效率和发光效率是荧光 OLED 材料的 3~4 倍,因此也减少了产生的热量,增多了 OLED 显示板的竞争力。这一点提供了使得总体上 OLED 显示或照明超越 LCD 显示以及传统光源的可能。因而,现有高端 OLED 器件中或多或少地掺用了磷光 OLED 材料。

[0004] 磷光 OLED 材料是由含有一定共轭性的有机发光团作为二齿螯合配体,与金属元素形成环金属-配合体络合物,在高能光照下(如紫外光激发)或电荷注入(电激发)条件下,由于环金属-配体电荷转移 (MLCT) 成为激子,然后回复到基态而导致发光。在 OLED 器件中电荷的注入是通过在阳极施加正电压后,从阳极注入空穴,阴极施加负电压后注入电子,分别经过电子传输层与空穴传输层,同时进入发射层的主体材料中,电子最终进入发光掺杂剂中的最低未占分子轨道 (LUMO),空穴进入发光掺杂剂中的最高占有分子轨道 (HOMO) 而形成激发态发光掺杂剂分子(激子态)。激子态回复到基态后伴随着发射光能,其发射光能波长正对应着发光分子掺杂剂的能隙 (HOMO-LUMO 能级差)。

[0005] 已有不少报道的贵重金属有机配合体络合物,受贵重金属的影响而增强了自旋轨道作用,使得本应较弱的磷光变得很强而呈现优良磷光发射。例如发绿光的三(苯基吡啶)

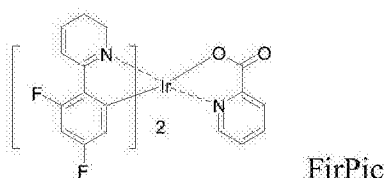
铱(III)配合络合物,简称为 Ir(PPY)₃,具有结构式为:

[0006]



[0007] 发射蓝光的 FirPic 具有如下结构式:

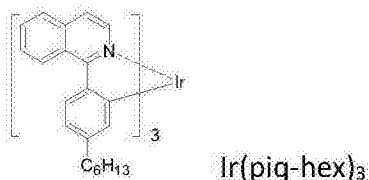
[0008]



[0009] 其中的主配体 4,6-二氟代苯基吡啶主宰着发光颜色。

[0010] 发射红光的三(辛烷基喹啉)铱(III)配合络合物,具有优异的高效发射性能(Adv. Mater. 19,739(2007))其结构式为:

[0011]



[0012] 应用于有机发光器件 OLED 还有多类材料,下面罗列了相应的文献。

[0013] 已有报道的各类有机 OLED 应用半导体材料:

[0014]

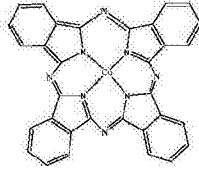
材料

1. 空穴注入材料

文献

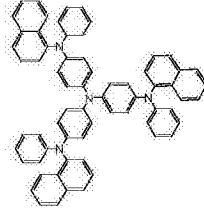
[0015]

酞菁和卟啉化合物



Appl.Phys.Lett., 69, 2160 (1996)

星放射状三芳胺



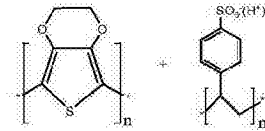
J.Lumin.72-74,985(1997)

CF_x含氟烃聚合物



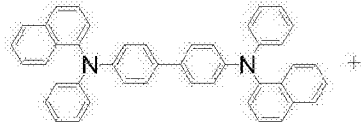
Appl.Phys.Lett.78,673. (2001)

导电聚合物（例如
PEDOT:PSS、聚苯胺、
聚噻吩）



Synth.Met.87,171(1997)

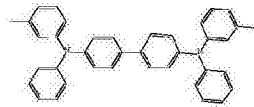
与金属氧化物例如钼
和钨的氧化物配合的
芳胺



SID Symposium Digest,37,923(2006)

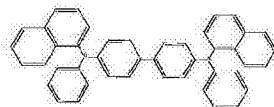
2. 空穴传输材料

三芳胺

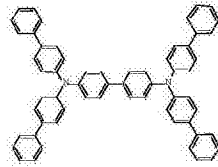


Appl.Phys.Lett.51,93(1987)

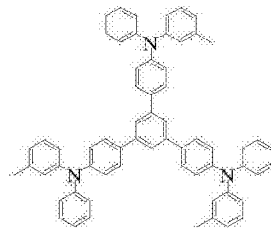
例如 TPD、a-NPD



US5613569

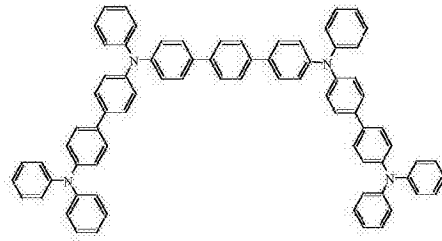


EP650955



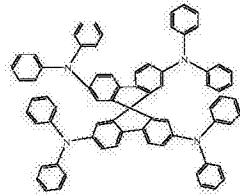
J.Mater.Chem.3,319(1993)

[0016]



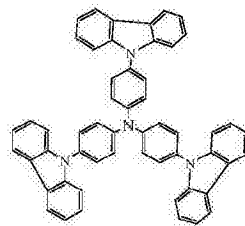
Appl.Phys.Lett.90,183503(2007)

螺苝核上的三芳胺



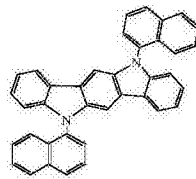
Synth.Met.91,209(1997)

芳胺吡啶化合物



Adv.Mater.6,677(1994)

吲哚并吡啶



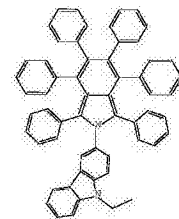
Synth.Met.111,421(2000)

材料

材料实例

文献

异吲哚化合物

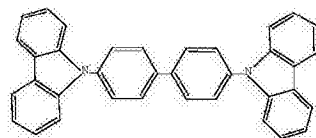


Chem.Mater.15,3148(2003)

4. 磷光 OLED 主体材料

4.1 红光主体

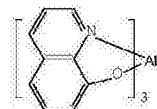
芳基吡啶



Appl.Phys.Lett.78,1662(2001)

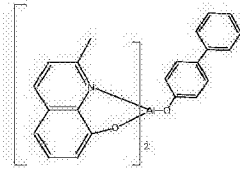
8-羟基喹啉根合金属

(例如 Alq₃, BAlq)

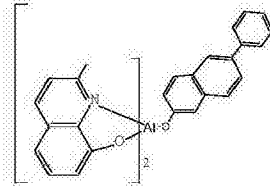


Nature, 395,151(1998)

[0017]

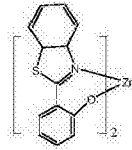


US20060202194



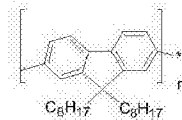
WO2005014551

苯氧基苯并噻吩金属
化合物



Appl.Phys.Lett.90,123509(2007)

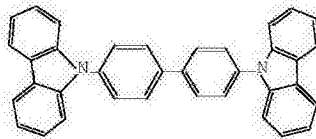
共轭低聚物和聚合物
(例如聚芴)



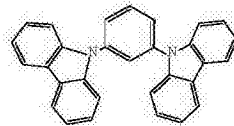
Org.Electron.1,15(2000)

4.2 绿光主体材料

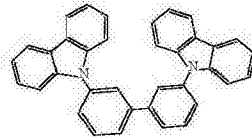
芳基咔唑



Org.Electron.1,15(2000)

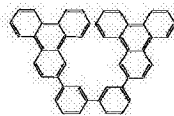


Appl.Phys.Lett.78,1662(2001)

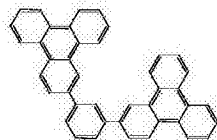


WO200315553

芳基三亚苯化合物

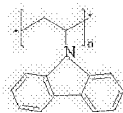


US20060280965



US20060280965

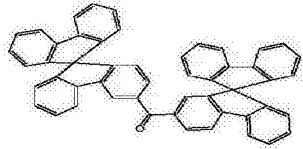
聚合物 (例如
PVK)



Appl.Phys.Lett.77,2280(2000)

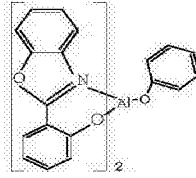
[0018]

螺茛化合物

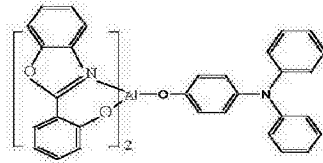


WO2004093207

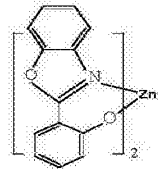
苯氧基苯并噁唑金属化合物



WO05089025

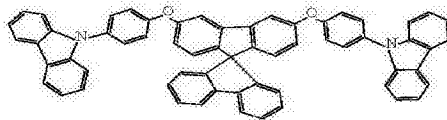


WO06132173

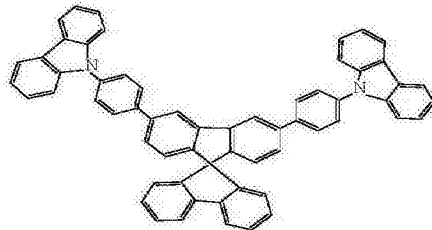


JP200511610

螺茛-咪唑化合物

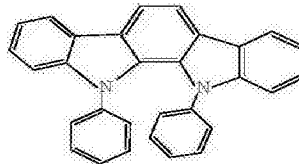


JP2007254297

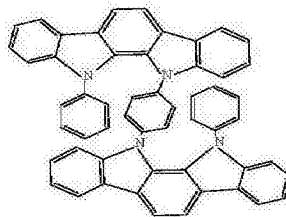


JP2007254297

吩啉并咪唑



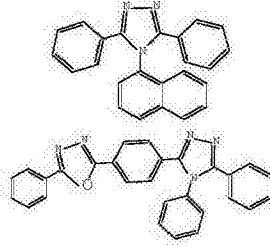
WO07063769



WO07063754

[0019]

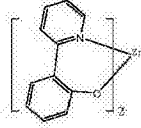
五元环缺电子杂环
(例如三唑。噁而
唑)



J.Appi.Phys.90,5048(2001)

WO04107822

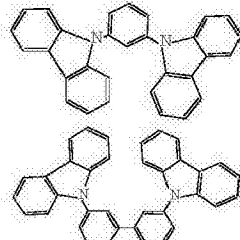
苯氧基吡啶金属化
合物



WO05030900

4.3 蓝光主体

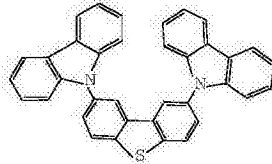
芳基咪唑



Appi.Phys.Lett,82,2422(2003)

US20070190359

二苯并噻吩-
咪唑化合物

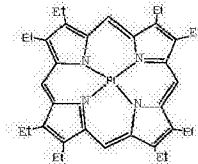


WO2006114966

5. 磷光发光掺杂剂

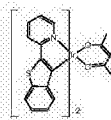
5.1 红光掺杂剂

重金属卟啉
例如(PtOEP)

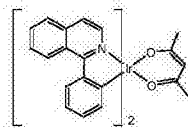


Nature, 395,151(1998)

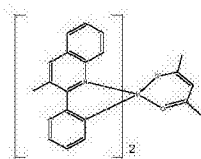
铱 (III) 有机
金属配合物



Appl.Phys.Lett,78,1622 (2001)

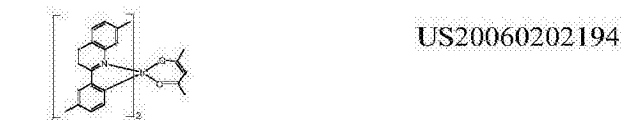


US06835469



US06835469

[0020]



US20060202194



US20060202194



US07087321



US07087321



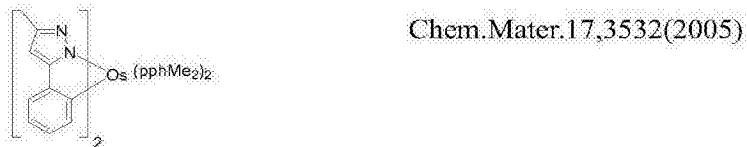
Adv.Maer.19,739(2007)

铂 (II) 有机
金属配合物



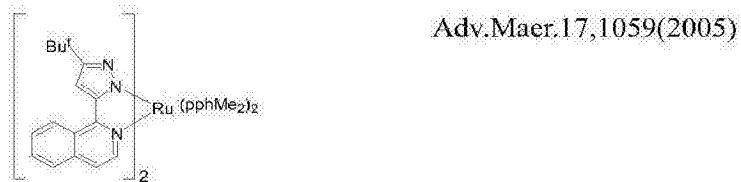
WO2003040257

铱 (III) 配合
物



Chem.Mater.17,3532(2005)

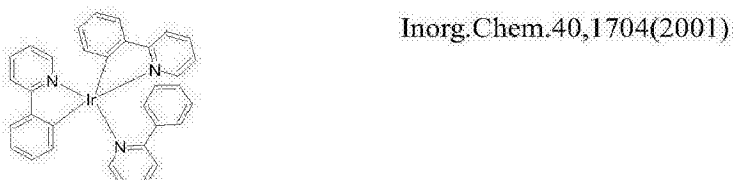
钌 (II) 配合
物



Adv.Maer.17,1059(2005)

5.2 绿光掺杂剂

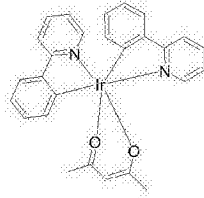
铱 (III) 有机
金属配合物



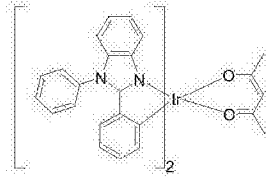
Inorg.Chem.40,1704(2001)

及其衍生物

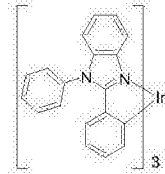
[0021]



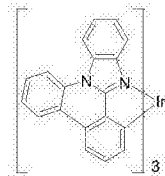
US20020304656



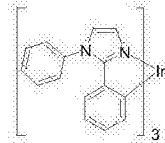
US06687266



Chem.Mater.16,2480(2004)

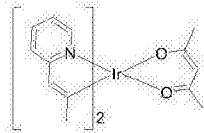


US2007190359

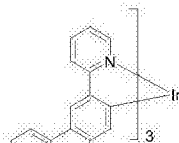


US2006008670

JP2007123392

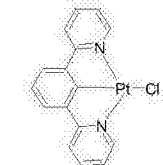


Adv.Mater.16,2003(2004)

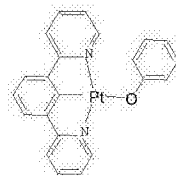


Angew.Chem.Int.Ed.2006,45,7800

Pt(II) 有机金
属配合物



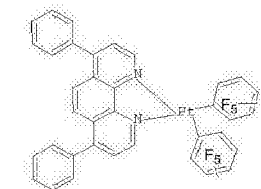
Appl.Phys.Lett.86,153505(2005)



Appl.Phys.Lett.86,153505(2005)

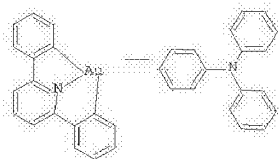
[0022]

金配合物

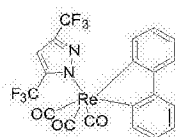


Chem.Lett.34,592(2005)

铈(III)配合物



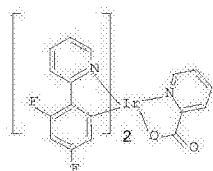
Chem.Commun.2906(2005)



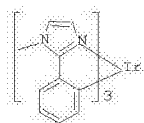
Inorg.Chem.42,1248(2003)

5.3 蓝光掺杂剂

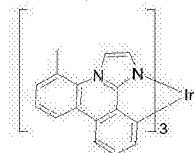
铱(III)有机化合物



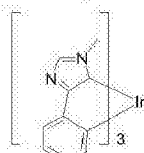
WO2002002714



WO2006009024

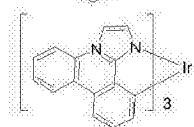


US2006251923

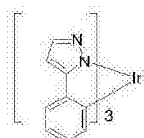


WO2006251923

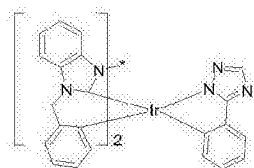
US200526441



US2007190359



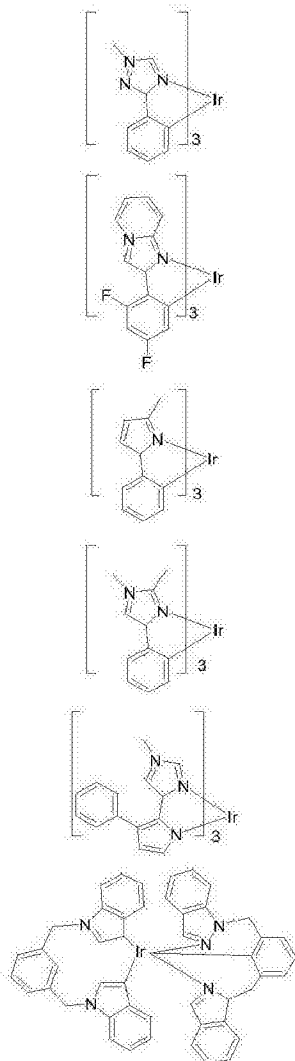
US2002134984



Angew.Chem.Int.Ed.47,1(2008)

[0023]

钇 (II) 配合物



Chem.Mater.18,5119(2007)

Inorg.Chem.46,4308(2007)

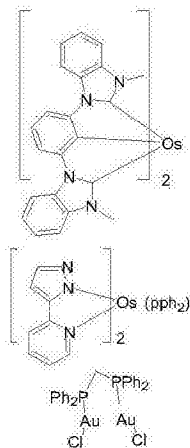
WO05123873

WO05123873

WO07004380

WO06082742

金属配合物

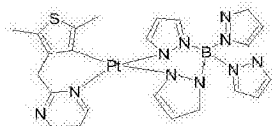


US2005260449

Organometallics23,3745(2004)

Appl.Phys.Lett.74,1361(1999)

铂 (II) 配合物



WO06098120,

WO06103874

6. 电子传输/空穴阻挡材料

[0024]

Bathocuprine

化合物

(例如 BCP、

BPhen)

8-羟基喹啉根

合金属 (例如

BAIq)

5元环却电子

杂环, ; 例如

三唑、恶二

唑、咪唑、苯

并咪唑

三亚苯化合

物

氟化芳族化

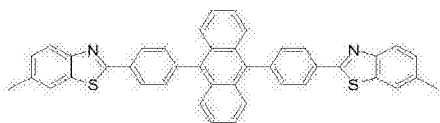
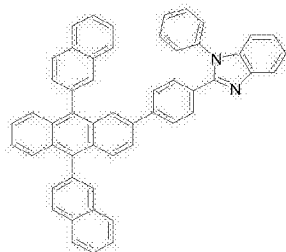
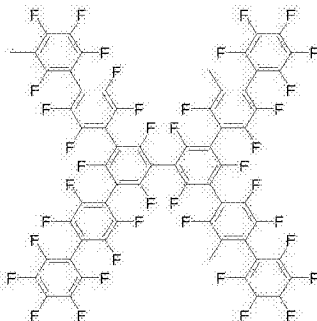
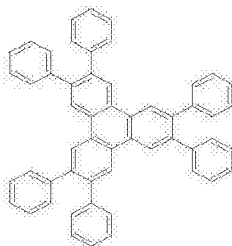
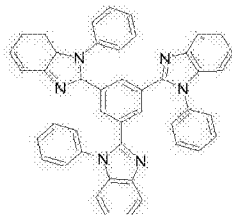
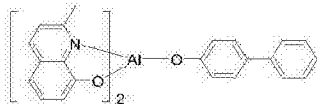
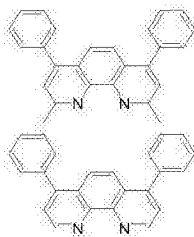
合物

萸-苯并咪唑

化合物

萸-苯并噻唑

化合物



Appl.Phys.Lett.75,4(1999)

Appl.Phys.Lett.74,449(2001)

Appl.Phys.Lett.81,162(2002)

Appl.Phys.Lett.81,162(2002)

US20050025993

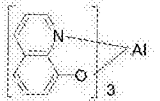
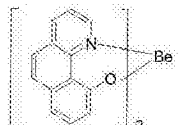
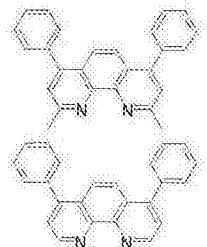
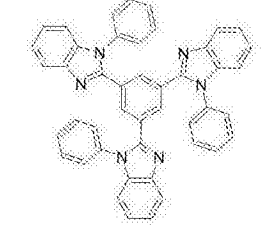
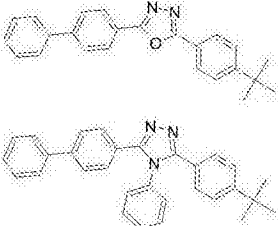
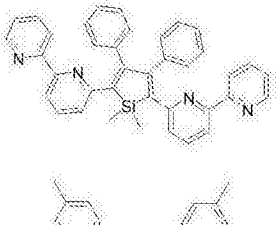
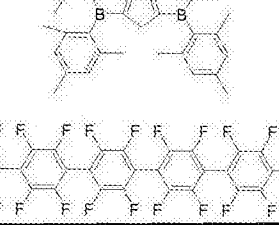
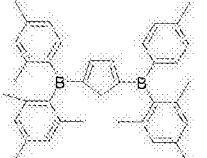
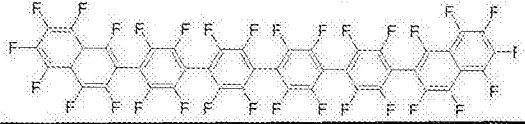
Appl.Phys.Lett.79,156(2001)

WO03060956

Appl.Phys.Lett.89,063504(2006)

7. 电子传输材料

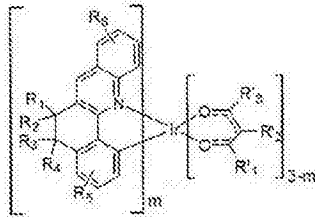
[0025]

8-羟基喹啉根 合金属（例如 Alq_3 羟基苯并喹 啉根合金属		Appl.Phys.Lett.51,913(1987)
Bathocuprine 化合物 (例如三唑、噁 二咪、咪唑、 苯并咪唑)		Chem.Lett.5,905(1993)
5元环缺电子 杂环，：例如 三唑、恶二 唑、咪唑、苯 并咪唑		Appl.Phys.Lett.91,263503(2007)
噻咯类化合 物		Appl.Phys.Lett.79,865 (2001)
芳基硼烷化 合物		Appl.Phys.Lett.55,1489(1989)
氟化芳族化 合物		Jpn.J.Appy.Phys.32,L917(1993)
		Org.Electron.4,113(2003)
		J.Am.Chem.Soc.120,9714(1998)
		J.Am.Chem.Soc.120,1832(2000)

[0026] 金属铱化合物磷光材料一般以含有N原子的整合均一配体与Ir形成铱络合物,或是使用1个或2个发射波长较短的含有N原子的整合辅助配体,与2个或1个发射波长较长的含有N原子的整合主要配体与贵金属铱形成杂化(hybride或Heteroleptic dopants)络合物发光化合物。由于发射波长从高能量(或短波长)自然地到低能量(或长波长)传

递效应,在光激发或电激发条件下,杂化或杂配金属络合物材料最终显现出主配体发光波长。因此,在一杂配铱络合物中,决定最终颜色与性能一般为能量较低、发射波长更长的配合体为主配体,而其它不显色的配体为辅助配体。近年来有报道采用共价键合的配体来改善有机发光器件的稳定性,如专利申请 US20130264553 报道了采用乙基碳链共价键合一个红色发光金属络合物的结构:

[0027]



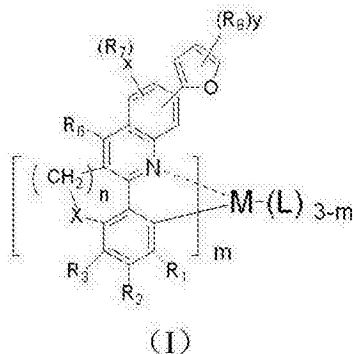
[0028] 但所述的发光金属铱络合物还达不到深红的效果,且红色不稳定。

发明内容

[0029] 本发明针对现有技术的上述不足,提供一种采用杂原子 O, S, Se 或 Si 原子共价键合的方式,同时又在发光配体中的喹啉环上共价键接一呋喃或取代呋喃发色团,获得更加稳定,颜色更深红的发光材料——含呋喃的电致发光材料(有机金属络合物或称络合物);含杂原子的呋喃的引入,有利于发光配体的空穴注入与传输,从而获得有机 OLED 发光器件性能的改进。

[0030] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:一种含呋喃的电致发光材料,该材料具有如下式(I)结构:

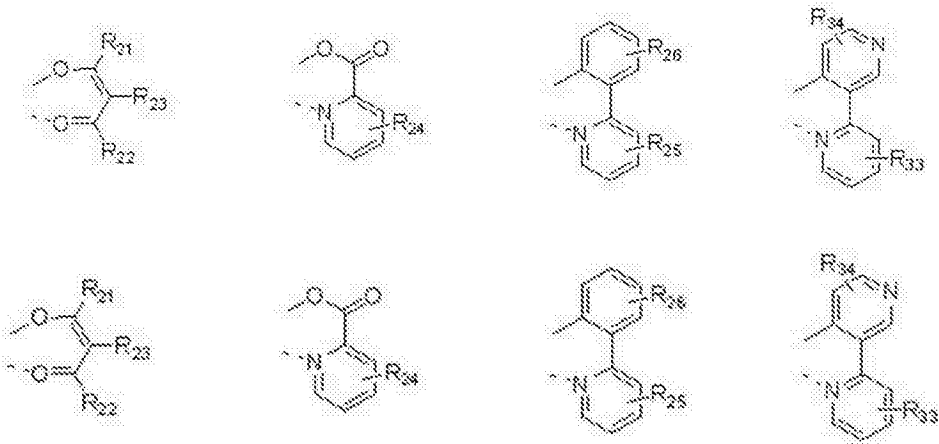
[0031]



[0032] 其中 $M = \text{Ir}$ (铱)、 Eu (铕) 或 Os (锇); $m = 1-3$; L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体; R_1-R_3, R_6-R_8 为 H, D, F, 碳原子数小于 12 的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, 或是苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 呋喃基, 取代呋喃基, 苄基, 取代苄基, 咪唑基, 取代咪唑基; $(R_7)_x$ 中 $x = 1 \sim 3$; $(R_8)_y$ 中 $y = 1-2$; 共价键连接单元中 $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Si}$, $n = 0-7$ 。

[0033] 根据在上述化学式(I)所述的范围,可以采用不同的金属 Ir, Eu 或 Os, 与发光配体形成发光金属络合物,满足发光特性要求。任何含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体 L 皆可与发光配体(又称主配体)组合。在本发明的辅助配体 L 尤其包含如下结构:

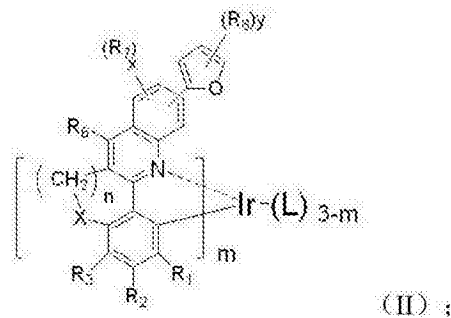
[0034]



[0035] 其中 R_{21-36} 为 H, D, 碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、烷氧基、硅烷基、部分或全部氟化烷基, 苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 呋喃基, 取代呋喃基。

[0036] 在式 (I) 化合物中尤为重要是采用铱 Ir 所形成的含咪唑的电致发光材料, 具有如下式 (II) 的结构:

[0037]

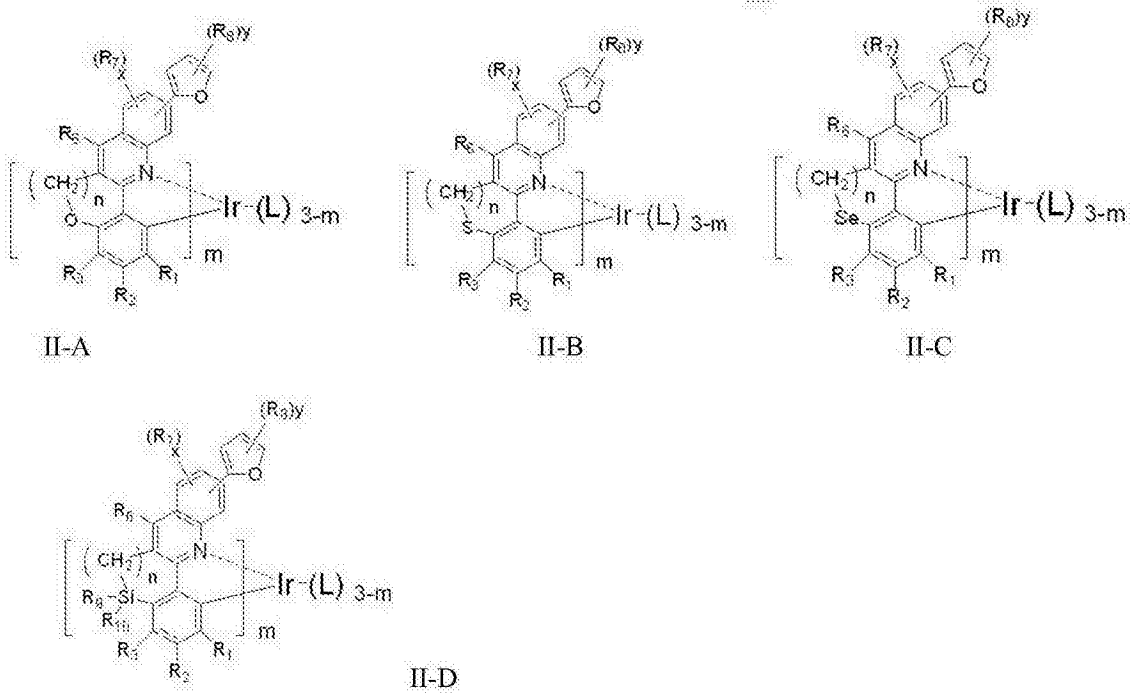


[0038] 其中 L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体, $m = 1-3$; R_1-R_3, R_6-R_8 为 H, D, F, 碳原子数小于 12 的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, -CN, -NO₂, 或是苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 呋喃基, 取代呋喃基, 苄基, 取代苄基, 咪唑基, 取代咪唑基;

$(R_7)_x$ 中 $x = 1 \sim 3$; $(R_8)_y$ 中 $y = 1-2$; 共价键连接单元中 $X = O, S, Se, Si, n = 0-7$ 。

[0039] 依据 X 采用不同的链接原子, 显然式 (II) 可以为如下各式:

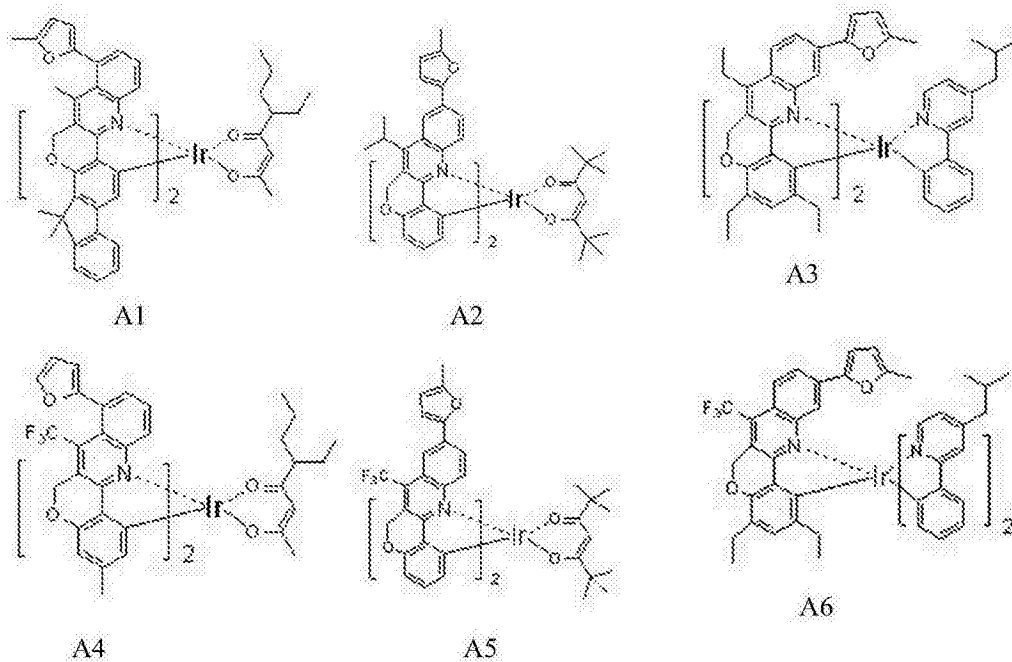
[0040]



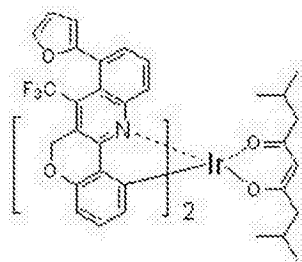
[0041] 其中 L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体, $m = 1-3$; R_1-R_3, R_6-R_8 为 H, D, F, 碳原子数小于 12 的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, $-CN, -NO_2$, 或是苯基, 取代苯基, 噻吩基, 取代噻吩基, 呋喃基, 取代呋喃基, 茛基, 取代茛基, 咪唑基, 取代咪唑基; $(R_7)_x$ 中 $x = 1 \sim 3$; $(R_8)_y$ 中 $y = 1-2$; $n = 0-7$; II-D 中的 R_9, R_{10} 可为 H, 碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、烷氧基, 碳原子数为 6 的芳环、芳杂环。

[0042] 根据本发明所述的范围, II-A 式典型的化合物包括但不限于如下结构:

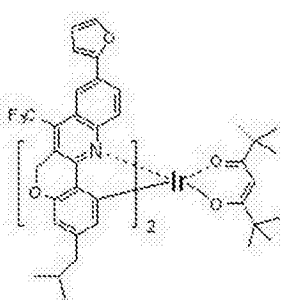
[0043]



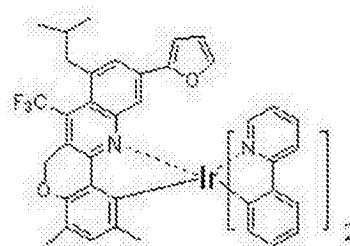
[0044]



A7



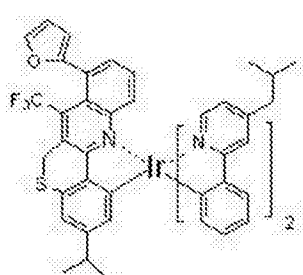
A8



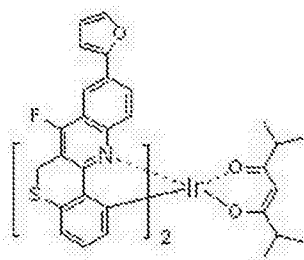
A9

[0045] 根据本发明所述的范围, II-B 式典型的化合物包括但不限于如下结构:

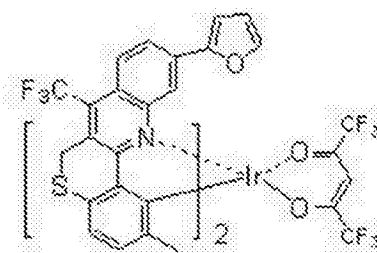
[0046]



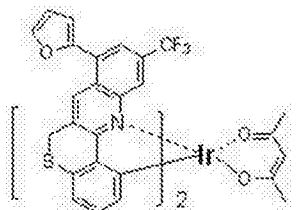
B1



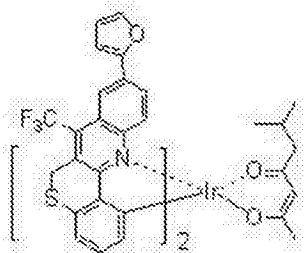
B2



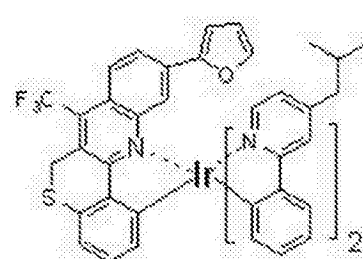
B3



B4



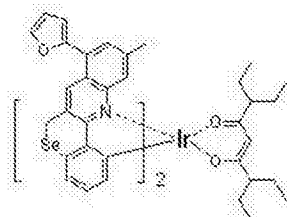
B5



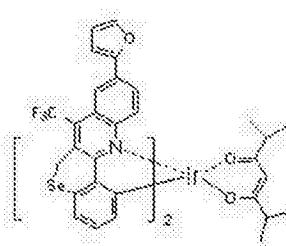
B6

[0047] 根据本发明所述的范围, II-C, II-D 式典型的化合物包括但不限于如下结构:

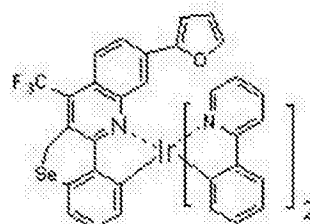
[0048]



C1



C2



C3

[0049]

料的混合主体材料,此时量少者为辅助主体材料。

[0058] 所以,所述的有机发光器件其特征在于阳极上有一层空穴注入层,空穴注入层邻接有一层空穴传输层,空穴注入层邻接有一层发光层,其中发光层中含有主体材料(80-99wt%)和含量为1-20%(重量)本发明上述的含咪喃的电致发光材料。

[0059] 一个 OLED 具体上包括:

[0060] 一个基体材料,如玻璃,金属箔,或聚合物薄膜;

[0061] 一个阳极,如透明导电氧化铟锡;

[0062] 一个阴极,如导电性铝或其它金属;

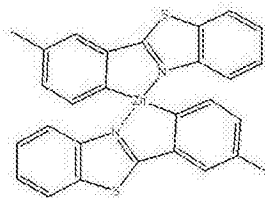
[0063] 一层或多层有机半导体,例如发光层与阴极之间的电子注入层、发光层与阳极之间的空穴注入层,其中的发射层含有所述的磷光发光材料与主体材料混合物。通常优选是使用2-15%的浓度(重量百分比)发光材料,掺杂到一个主体材料中。

[0064] 因此,OLED 发光器件是一复杂的多层结构,图1为一典型的构造,但不是唯一的应用结构。在传统的有机发光二极管芯片中(图1),通常是采用透明导电玻璃101,或镀有铟-锡氧化物ITO上蒸镀一层空穴注入层HIL(102)如m-TDATA,然后依次一层空穴传输层HTL(103)如 α -NPD;为了进一步控制激子在发光层中复合效率,常在HTL与EML之间加一层EBL(104);发光层EML(105)、电子传输层ETL(106)、电子注入层EIL(107),最后加一层金属(108),如铝金属层,作为阳极导电及密封层。当ITO接正电,铝连接负电到一定电场后,空穴从ITO经HIL注入和HTL传输至EML,而电子从铝连接的EIL注入后、经过ETL传输至EML。电子与空穴在EML中相遇、复合成激发子(Exciton),然后部分激发子以光辐射形式释放出能量回到基态。光辐射的波长由EML层中的发光掺杂剂的能隙决定。

[0065] 本发明的发光器件的发光层中含有所述的发光材料,与一主体材料通过共蒸发或溶液涂敷法形成发光层;发光层厚度为5~50纳米,所述的主体材料其三线态能级为2.2~2.9eV,依据所发光的波长而定。如果是发蓝色电致磷光,主体材料的三线态能级应大于2.75eV;如果是发绿色电致磷光,主体材料的三线态能级应大于2.40eV;如果是发红色电致磷光,主体材料的三线态能级应大于2.15eV。

[0066] 作为本发明的红光 OLED,一种主体材料可为(PBT)₂Zn:

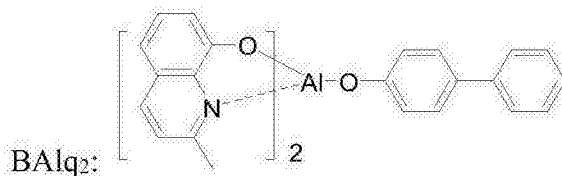
[0067]



(Me-PBT)₂Zn。

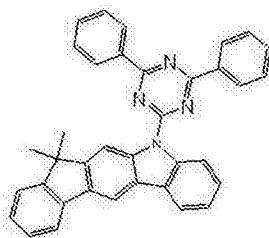
[0068] 为达到更好的平衡电子与空穴的注入提高发光性能,上述主体材料中还可掺入另一辅助主体材料或共主体材料(Co-Host),优选的一种材料是:

[0069]



[0070] 或是 TA-ICz 化合物：

[0071]



TA-ICz

[0072] 共主体材料或辅助主体材在整体主体材料中的重量百分比为 1 ~ 49%。

[0073] 本发明的优点和有益效果：采用杂原子 O, S, Se 或 Si 原子共价键合的方式，同时又在发光配体中的喹啉环上共价键接一咪喃或取代咪喃发色团，获得更加稳定，颜色更深红的发光材料——含咪喃的电致发光材料（有机金属络合物或称络合物）；含杂原子的咪喃的引入，有利于发光配体的空穴注入与传输，从而获得有机 OLED 发光器件性能的改进。

附图说明

[0074] 附图 1 本发明发光器件结构示意图。

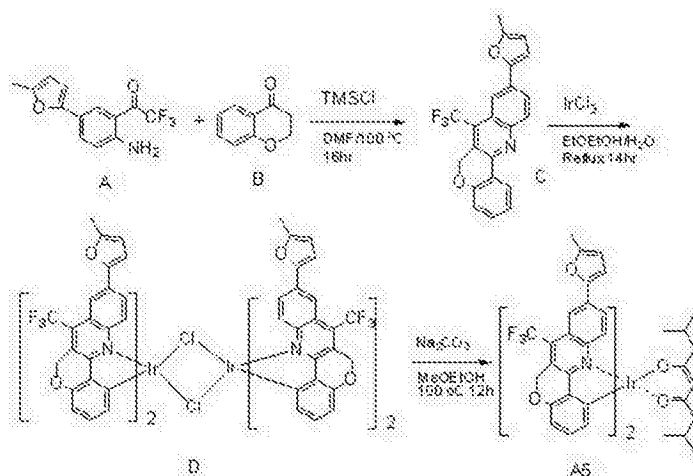
具体实施方式

[0075] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合实施例子对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广。因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0076] 实施例 1：化合物的合成

[0077] 根据说明书合成路线 1 及反应条件，合成了一系列所述的含有咪喃键接的红色发光化合物，例如 A5 的合成条件为：

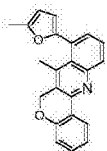
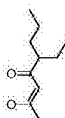
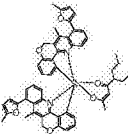
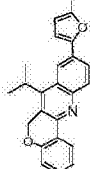
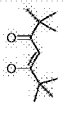
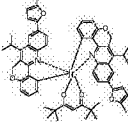
[0078]



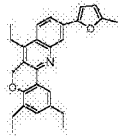
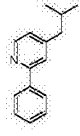
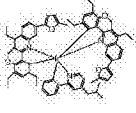

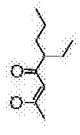
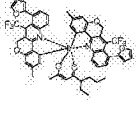
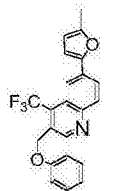
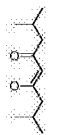
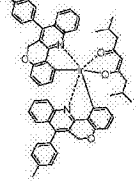
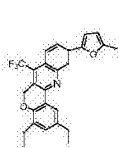
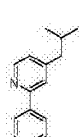
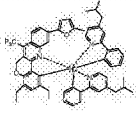

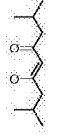
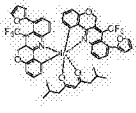
[0079] 使用类似的方法, 获得其它化合物并列表如下:

[0080] 表 1. 所述化合物的结构、表征及性能:

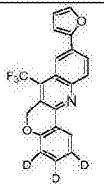
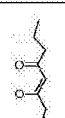
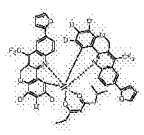
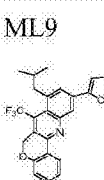
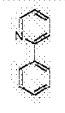
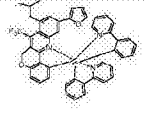
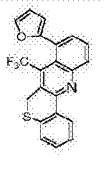
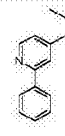
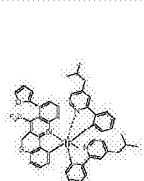
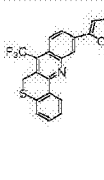
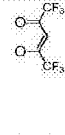
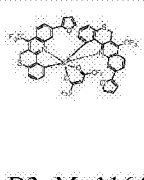
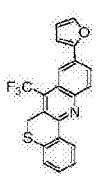
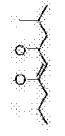
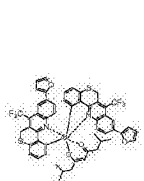
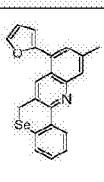
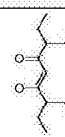
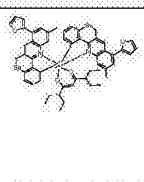
[0081]

序号	主配体 ML	辅助配体 AL	组合	结构/分子量	质谱 m/e	发光 颜色	升华
1	 ML1	 AL1	2ML1+1AL1	 A1 M=1014.32	1014.3	红	易, 小于 350 度
2	 ML2	 AL2	1AL2+2ML2	 A2 M=1084.42	1084.4	红	易, 小于 350 度

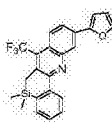
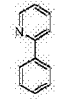
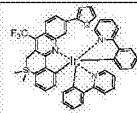
[0082]

3	 ML3	 AL3	2ML1+1AL3	 A3 M=1195.48	1195.5	浅红	难, 大于 350 度
4	 ML4	 AL4	2ML4+1AL4	 A4; M=1122.27	1122.3	深红	易, 小于 350 度
5	 ML5	 AL5	2ML5+1AL5	 A5; M=1020.35	1020.4	深红	易, 小于 350 度
6	 ML6	 AL3	2AL4+1ML3	 A6; M=1049.37	1049.4	深红	易, 小于 350 度
7	 ML7	 AL5	2ML7 + 1AL5	 A7; M=1108.11	1108.1	深红	易, 小于 350 度

[0083]

8	 ML8	 AL7	1AL7+ 1ML8	 A8, M=1086.26	1086.3	深红	易, 小于 350 度
9	 ML9	 AL8	1AL8+ 1 ML9	 A9, M=923.23	923.2	深红	易, 小于 350 度
10	 ML10	 AL3	1ML10+ 1AL3	 B1, M=1026.26	1026.3	深红	易, 小于 350 度
11	 ML11	 AL6	1ML11+1AL6	 B3, M=1164.32	1164.3	深红	易, 小于 350 度
12	 ML12	 AL5	2ML12+1AL5	 B5, M=1140.23	1140.2	深红	易, 小于 350 度
13	 ML13	 AL9	2ML13+1 AL9	 C1, M=1154.20	1154.2	红	易, 小于 350 度

[0084]

	ML13						
14	 ML14	 AL8	1ML14+2AL8	 D3, M=941.26	941.3	深红	易, 小于 350 度

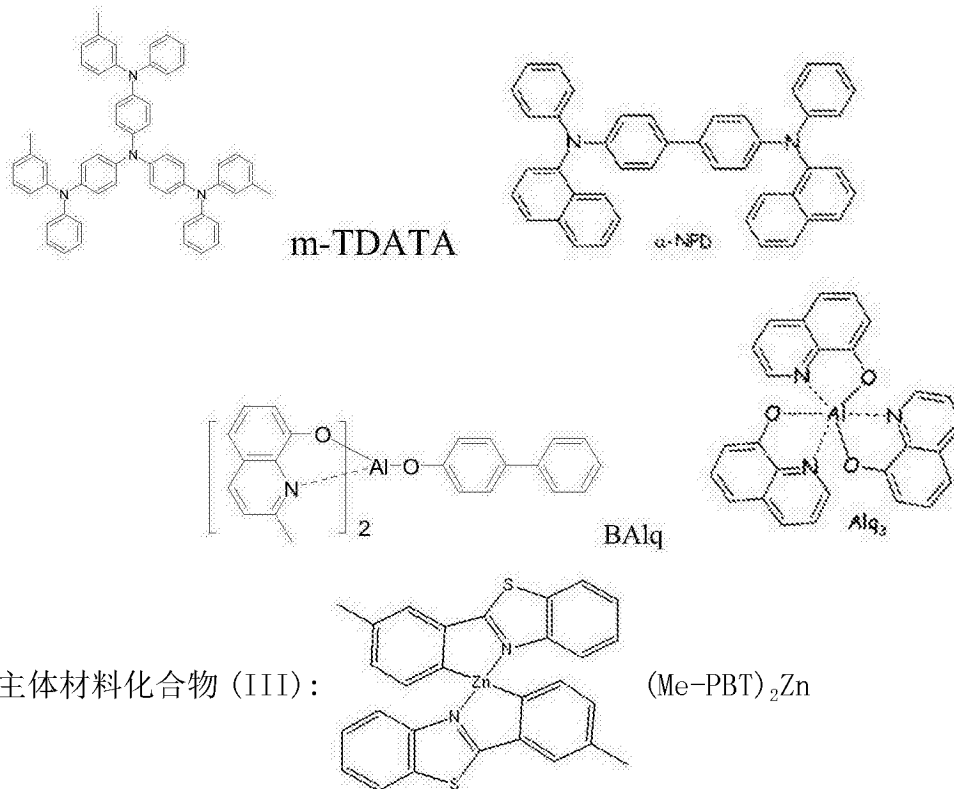
[0085] 实施例 2. OLED 器件应用实例 :

[0086] 器件制备 :

[0087] ITO 玻璃 (14 Ω / □) 经洗涤液、去离子水, 丙酮超声清洗后以异丙醇清洗, 最后于 80℃ 下烘干 30 分钟, 基片再在 UV- 臭氧等离子体处理 30 分钟 ; 在高真空下, 厚度为 100 Å 的空穴注入材料 HIL m-TDATA 镀在 ITO 表面。之后, 400 Å 的 NPB 蒸镀在 m-TDATA 上作为 HTL。作为发光层 EML 是由本发明化合物作为主体材料 (器件 1-6), 或由 CBP 作为主体材料 (器件 7), 采用共蒸发掺入发光材料 (8% 重量), 总厚度 300 Å。之后, 50Å BA1q 作为阻挡层 BL, 450 Å 厚度 Alq₃ 作为电子传输层 ETL。10 Å LiF 作为电子注入层 EIL, 之后 1000 Å 铝覆盖在 EIL 上做为封装及镜面反光面。最后 OLED 由玻璃盖加入吸潮剂, 用环氧胶封装后进行测试。

[0088] OLED 器件中所用的材料结构为 :

[0089]



[0090] 主体材料化合物 (III) :

[0091] 表 2 : OLED 器件结构及发光性能 :

[0092]

器件	HIL	HTL	EML	Doping (wt%)	ETL	电致发光颜色
1	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III: A2	10%	Alq ₃ 500	浅红
2	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III: A5	10%	Alq ₃ 500	红
3	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III: A8	10%	Alq ₃ 500	深红
4	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III:BAIq ₂ :A5 (50:40:10)	10%	Alq ₃ 500	红

[0093] 从上可看出,本发明的红色发光化合物电致红色及深红色发光性能。

[0094] 用上述揭示的技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。



专利名称(译)	含咪喃的电致发光材料及其制备的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN105368446A	公开(公告)日	2016-03-02
申请号	CN201510962782.1	申请日	2015-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
[标]发明人	李晓常 洪海兵		
发明人	李晓常 洪海兵		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085		
代理人(译)	沉亚芳		
其他公开文献	CN105368446B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种含咪喃的电致发光材料，该材料具有如下式(I)结构：其中M = Ir (铱)、Eu(铕)或Os(锇)；m = 1-3；L为含有C，N或C,O的二齿螯合辅助配体；R1-R3,R6-R8为H,D,F，碳原子数小于12的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基，-CN,-NO₂，或是苯基，取代苯基，噻吩基，取代噻吩基，咪喃基，取代咪喃基，苄基，取代苄基，咔唑基，取代咔唑基；(R7)_x中x = 1~3；(R8)_y中y = 1-2；共价键连接单元中X = O, S,Se,Si，n = 0-7。

