



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103710018 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201310129717. 1

(22) 申请日 2013. 04. 15

(71) 申请人 烟台万润精细化工股份有限公司

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 盛磊 史汝金 张鑫鑫 肖立新
陈志坚 龚旗煌

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页 附图11页

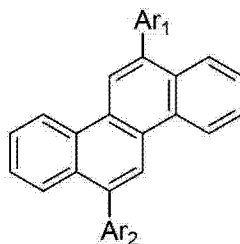
(54) 发明名称

一种电致发光材料及其应用

(57) 摘要

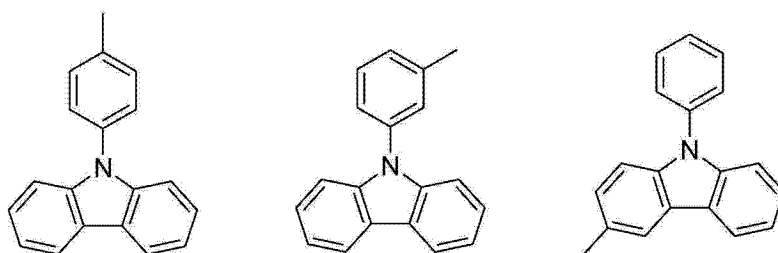
本发明涉及一种电致发光材料及其应用, 本发明化合物以屈和 N- 苯基咪唑为中心, 兼顾两者的优点, 通过在屈的 6 位和 12 位引入 N- 苯基咪唑单元, 增大了化合物的分子质量, 提高了玻璃化温度, 增加了分子热稳定性, 并且本发明提供的这类化合物具有适合的分子能级, 可以作为发光材料, 被应用在有机电致发光器件中。

1. 一种电致发光材料,其特征在于,具有如下列式 1 所示的结构:



式 1

其中,所述 Ar₁ 和 Ar₂ 分别为下列式 2 结构中的一种;所述 Ar₁ 和 Ar₂ 可以相同,也可以不同,



式 2。

2. 一种根据权利要求 1 所述的电致发光材料的应用,其特征在于,所述电致发光材料作为有机电致发光器件中的发光层或发光层中的主体材料使用,用于制备有机电致发光器件。

3. 根据权利要求 2 所述的电致发光材料的应用,其特征在于,所述有机电致发光器件为一种蓝光有机电致发光器件,其结构包括:依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底、空穴传输层,发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层;

其中,所述发光层为权利要求 1 所述的电致发光材料或为权利要求 1 所述的电致发光材料参杂化合物 mCP,所述电致发光材料与化合物 mCP 的加入质量比为 1:4 ~ 5:85。

一种电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电致发光材料及其应用,具体涉及一种含“屈”和 N- 苯基咪唑的小分子发光材料,并涉及该材料在有机电致发光领域的应用。

背景技术

[0002] 近年来,有机电致发光器件(OLED)作为一种有着巨大应用前景的显示技术,受到人们越来越多的关注。由于其固有的特性,如自发光、广视角、响应速度快、可实现柔性显示等诸多优点,使其成为下一代显示技术的最有利竞争者。由于各界多年来的持续投入和不懈努力,有机电致发光技术有了极大地发展,现如今,已经有很多基于 OLED 显示技术的商品实现了产业化。尽管如此,有机电致发光器件依旧存在着寿命短,效率低等诸多问题,有待人们作进一步的探索。

[0003] 用于有机电致发光器件的材料主要包括电极材料、载流子传输材料、发光材料,其中,发光材料在 OLED 中占有重要位置。

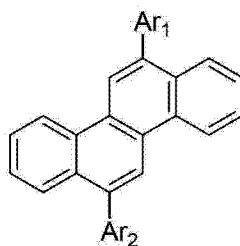
[0004] 为了实现全彩显示,分别需要红、绿、蓝三种颜色的发光材料。目前,红光材料和绿光材料已经能够满足实用化的需要,而高效稳定的蓝色发光材料,特别是深蓝色发光材料仍然较少,这在很大程度上影响了有机电致发光器件的发展。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种电致发光材料及其应用,本发明制备的电致发光材料用于有机电致发光器件中,能够获得高效,深蓝色发光。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种电致发光材料,具有如式 1 所示的结构:

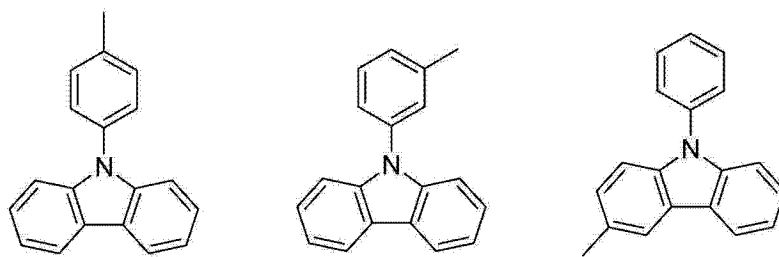
[0007]



式 1

[0008] 其中,所述 Ar₁ 和 Ar₂ 分别为式 2 结构中的一种;所述 Ar₁ 和 Ar₂ 可以相同,也可以不同:

[0009]



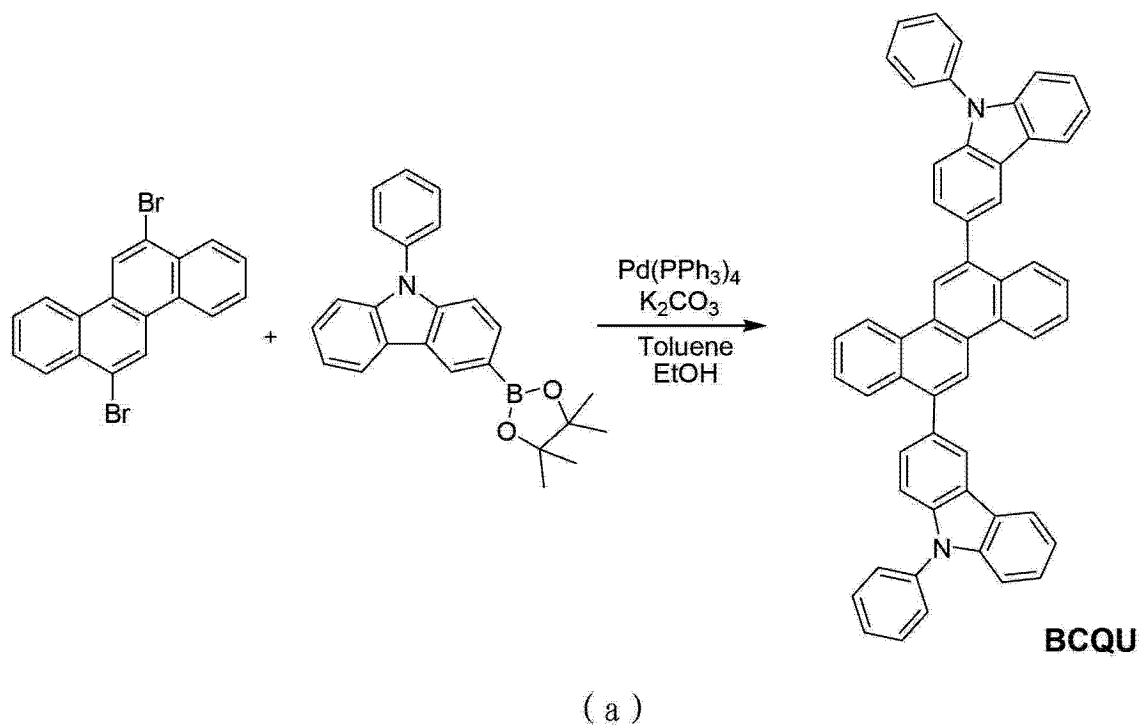
式 2

[0010] 本发明还提供了一种电致发光材料的制备方法,包括:

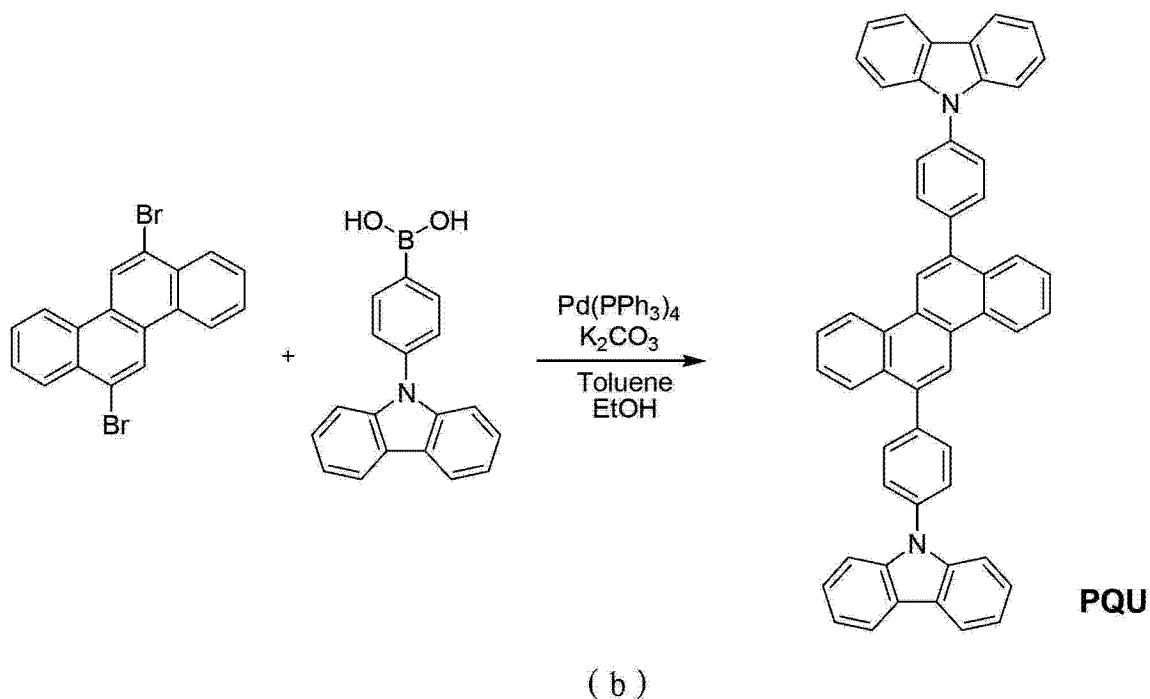
[0011] 通过 6,12-二溴屈分别与不同取代位置的 N-苯基咔唑的硼酸或硼酸酯进行 Suzuki 偶联反应,得到目标化合物。在上述步骤中,Suzuki 偶联反应在氮气保护下进行,催化剂为 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或醋酸钯,反应温度 $60 \sim 100^\circ\text{C}$,反应时间 $12 \sim 36$ 小时。

[0012] 通过上述方法,制备发光材料 BCQU (式 a) 和 PQU (式 b) 的反应流程如下:

[0013]



[0014]



[0015] 本发明的有益效果是：

[0016] 本发明制备的电致发光材料被应用于蓝色有机电致发光器件中，显示出较高的效率和优良的色纯度，其特点在于：

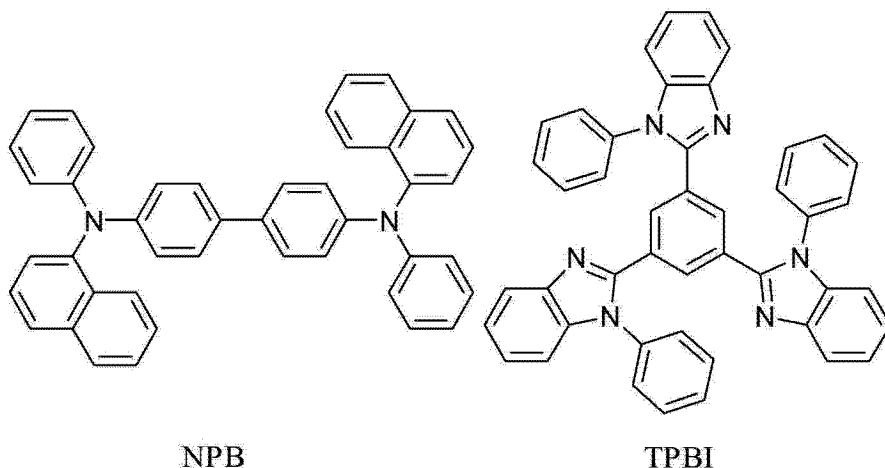
[0017] 1. 以屈和 N- 苯基咔唑为中心，兼顾两者的优点，屈结构具有较好的发光特性，并且 6 位和 12 位具有较高的反应活性，可以方便地进行化学修饰，而 N- 苯基咔唑单元具有一定的空穴传输性和非共平面性，通过将两者相结合，获得了一类性能优良的深蓝色发光材料。

[0018] 2. 具有较好的电致发光特性。以该类化合物为发光材料的深蓝色有机电致发光器件，器件的主峰波长 405-440nm，CIE 坐标 (0.15 - 0.16, 0.06-0.11)，最大亮度 1000-6000cd/m²。

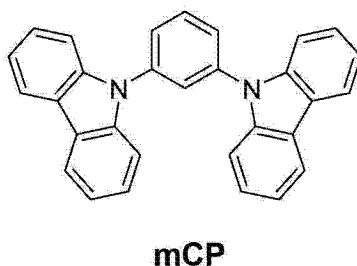
[0019] 本发明还提供了上述电致发光材料用于有机电致发光器件发光层的应用实例。所制备的深蓝色有机电致发光器件一般包括依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB)，发光层、电子传输层(TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(A1)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。其中，所述发光层为上述电致发光材料或为上述电致发光材料参杂化合物 mCP，所述电致发光材料与化合物 mCP 的加入质量比为 1:4 ~ 5:85。

[0020] 该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下：

[0021]

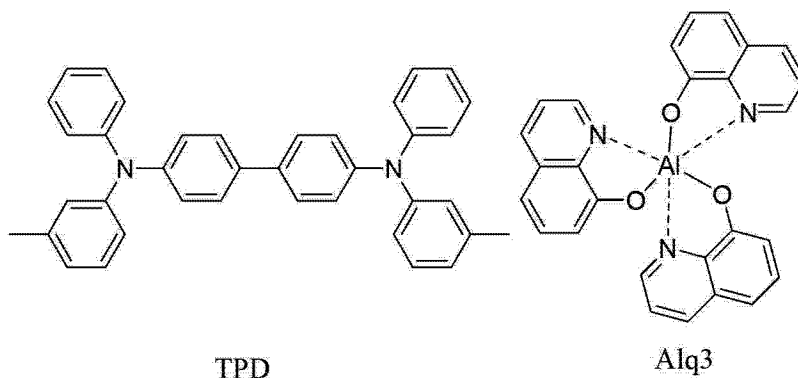


[0022]



[0023] 本发明中,器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其他材料代替,以期待进一步改善器件性能,如空穴传输层可以用 TPD 代替,电子传输层可以用 Alq₃ 代替。这些材料的分子结构式如下:

[0024]



附图说明

[0025] 图 1 为根据实施例 1 制备的 BCQU 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱;

[0026] 图 2 为实施例 2 中以 BCQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电压-电流密度曲线;

[0027] 图 3 为实施例 2 中以 BCQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电压-亮度曲线;

[0028] 图 4 为实施例 2 中以 BCQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电流密度-电流效率曲线;

[0029] 图 5 为实施例 2 中以 BCQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电流密

度 - 功率效率曲线；

[0030] 图 6 为实施例 2 中以 BCQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件在亮度为 $5200\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图；

[0031] 图 7 为实施例 3 中以 (BCQU :mCP=1:4, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 电流密度曲线；

[0032] 图 8 为实施例 3 中以 (BCQU :mCP=1:4, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 亮度曲线；

[0033] 图 9 为实施例 3 中以 (BCQU :mCP=1:4, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 电流效率曲线；

[0034] 图 10 为实施例 3 中以 (BCQU :mCP=1:4, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 功率效率曲线；

[0035] 图 11 为实施例 3 中以 (BCQU :mCP=1:4, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件在亮度为 $1500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图；

[0036] 图 12 为根据实施例 4 制备的 PQU 在 1, 2- 二氯乙烷溶液中的紫外 - 可见吸收光谱和荧光发射光谱；

[0037] 图 13 为实施例 5 中以 PQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 电流密度曲线；

[0038] 图 14 为实施例 5 中以 PQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 亮度曲线；

[0039] 图 15 为实施例 5 中以 PQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 电流效率曲线；

[0040] 图 16 为实施例 5 中以 PQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 功率效率曲线；

[0041] 图 17 为实施例 5 中以 PQU 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件在亮度为 $120\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图；

[0042] 图 18 为实施例 6 中以 (PQU :mCP=15:85, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 电流密度曲线；

[0043] 图 19 为实施例 6 中以 (PQU :mCP=15:85, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 亮度曲线；

[0044] 图 20 为实施例 6 中以 (PQU :mCP=15:85, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 电流效率曲线；

[0045] 图 21 为实施例 6 中以 (PQU :mCP=15:85, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 功率效率曲线；

[0046] 图 22 为实施例 6 中以 (PQU :mCP=15:85, W/W) 作为蓝色有机电致发光器件的发光层, 器件在亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图；

具体实施方式

[0047] 以下结合附图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。

[0048] 实施例 1 发光材料 BCQU 的制备及性质：

[0049] 1 发光材料 BCQU 的合成

[0050] 在 250mL 三口烧瓶中，加入 1.16g 6,12-二溴屈 (3.0mmol) 和 2.77g N-苯基-3-咪唑硼酸酯 (7.5mmol)，加入混合溶剂 (70mL 甲苯, 35mL 乙醇)，然后加入 20mL K_2CO_3 水溶液 (2M)，通氮气搅拌 1 小时，以除去反应瓶中的氧气，加入 $Pd(PPh_3)_4$ 0.183g (0.158mmol)，强力搅拌下回流，连续反应 24h。向反应液中加入 50mL 去离子水，减压浓缩，脱去有机溶剂，过滤，收集滤饼，依次使用 80mL 去离子水，80mL 无水乙醇，150mL 乙酸乙酯洗涤滤饼，收集滤饼，将滤饼置于 1L 三口瓶中，加入 450mL 甲苯，回流状态下热溶解，溶液趁热快速通过约 15cm 的硅胶层，自然降温，室温下放置过夜，有白色固体析出，抽滤，甲苯淋洗，风干，得到白色固体 1.85g，使用化学气相沉积系统进一步升华提纯，升华温度 380℃，得到 1.65g 目标物，产率 77%。

[0051] 1H NMR (CDCl₃, TMS, 500MHz): 8.920–8.937 (d, 2H, J=8.5Hz), 8.845 (s, 2H), 8.439–8.441 (d, 2H, J=1Hz), 8.205–8.221 (d, 2H, J=8Hz), 8.153–8.169 (d, 2H, J=8Hz), 7.657–7.722 (m, 12H), 7.541–7.612 (m, 4H), 7.451–7.537 (m, 6H), 7.315–7.346 (m, 2H)。高分辨质谱，分子式 $C_{54}H_{34}N_2$ ，理论值 710.2716，测试值 710.2708。

[0052] 2 BCQU 的紫外-可见吸收光谱以及荧光光谱

[0053] BCQU 纯品在溶液状态下的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如附图 1 所示，使用的溶剂为氯仿。BCQU 的荧光光谱主峰 416nm，为深蓝色发光。

[0054] 实施例 2 发光材料 BCQU 在有机电致发光器件中的应用一

[0055] 本实施例按照下述方法制备深蓝色有机电致发光器件：

[0056] 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；

[0057] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB，厚度为 50nm；

[0058] c) 在空穴传输层 NPB 之上，真空蒸镀发光层 BCQU，厚度为 35nm；

[0059] d) 在发光层 BCQU 之上，真空蒸镀电子传输层 TPBI，厚度为 30nm；

[0060] e) 在电子传输层 TPBI 之上，真空蒸镀电子注入层 LiF，厚度为 1nm；

[0061] f) 在电子注入层 LiF 之上，真空蒸镀阴极 Al，厚度为 100nm。

[0062] 器件的结构为 ITO/NPB (50nm)/BCQU (35nm)/TPBI (30nm)/LiF (1nm)/Al (100nm)。以实施例 1 制备的 BCQU 作为该器件的发光层，该器件的电压-电流密度曲线如附图 2 所示，电压-亮度曲线如附图 3 所示，电流密度-电流效率曲线如附图 4 所示，电流密度-功率效率曲线如附图 5 所示。器件的启亮电压为 6.0V，最大亮度达 5280cd/m²，最大电流效率 1.26cd/A，功率效率 0.39lm/W。附图 6 为该器件在亮度为 5280cd/m² 时的电致发光光谱图，CIE 坐标位于 (0.153, 0.092)。

[0063] 实施例 3 发光材料 BCQU 在有机电致发光器件中的应用二

[0064] 本实施例按照下述方法制备深蓝色有机电致发光器件：

[0065] 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；

[0066] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB，厚度为 50nm；

[0067] c) 在空穴传输层 NPB 之上，真空蒸镀发光层 (BCQU :mCP=1:4, W/W)，厚度为 35nm；

[0068] d) 在发光层之上,真空蒸镀电子传输层 TPBI,厚度为 30nm;

[0069] e) 在电子传输层 TPBI 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 1nm;

[0070] f) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0071] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/BCQU:mCP=1:4(35nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以实施例 1 制备的 BCQU 与 mCP 混蒸作为该器件的发光层,该器件的电压-电流密度曲线如附图 7 所示,电压-亮度曲线如附图 8 所示,电流密度-电流效率曲线如附图 9 所示,电流密度-功率效率曲线如附图 10 所示。器件的启亮电压为 4.0V,最大亮度 6000cd/m²,最大电流效率 1.59cd/A,功率效率 0.60lm/W。附图 11 为该器件在亮度为 1500cd/m² 时的电致发光光谱图,CIE 坐标位于 (0.153, 0.078)。

[0072] 实施例 4 发光材料 PQU 的制备及性质:

[0073] 1 发光材料 PQU 的合成

[0074] 在 250mL 三口烧瓶中,加入 1.5g 6,12-二溴屈(4.0mmol)和 2.5g 4-吡啶苯硼酸(8.8mmol),加入混合溶剂(75mL 甲苯,38mL 乙醇),然后加入 25mL K₂CO₃水溶液(2M),通氮气搅拌 1 小时,以除去反应瓶中的氧气,加入 Pd(PPh₃)₄ 0.21g,强力搅拌下回流,连续反应 36h。向反应液中加入 70mL 去离子水,抽滤,收集滤饼,依次使用 80mL 去离子水,80mL 无水乙醇,150mL 丙酮洗涤滤饼,收集滤饼,将滤饼置于 1L 三口瓶中,加入 450mL 邻二氯苯,回流温度下热溶解,溶液趁热快速通过约 15cm 的硅胶层,自然降温,室温下放置过夜,有白色固体析出,抽滤,丙酮淋洗,风干,得到白色固体 1.55g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 390℃,得到 1.25g 目标物,产率 44%。

[0075] ¹H NMR(CDCl₃, TMS, 500MHz): 8.983-9.000 (d, 2H, J=8.5Hz), 8.853 (s, 2H), 8.209-8.224 (d, 6H, J=7.5Hz), 7.914-7.930 (d, 4H, J=8Hz), 7.804-7.821 (m, 6H), 7.640-7.656 (d, 4H, J=8Hz), 7.491-7.524 (m, 4H), 7.344-7.373 (m, 6H)。高分辨质谱,分子式 C₅₄H₃₄N₂,理论值 710.2722,测试值 710.2716。

[0076] 2 PQU 的紫外-可见吸收光谱以及荧光光谱

[0077] PQU 纯品在溶液状态下的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如附图 12 所示,使用的溶剂为 1,2-二氯乙烷。PQU 的荧光光谱主峰 408nm,为深蓝色发光。

[0078] 实施例 5 发光材料 PQU 在有机电致发光器件中的应用一

[0079] 本实施例按照下述方法制备深蓝色有机电致发光器件:

[0080] 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;

[0081] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB,厚度为 50nm;

[0082] c) 在空穴传输层 NPB 之上,真空蒸镀发光层 PQU,厚度为 30nm;

[0083] d) 在发光层 PQU 之上,真空蒸镀电子传输层 TPBI,厚度为 30nm;

[0084] e) 在电子传输层 TPBI 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 1nm;

[0085] f) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0086] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/PQU(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以实施例 4 制备的 PQU 作为该器件的发光层,该器件的电压-电流密度曲线如附图 13 所示,电压-亮度曲线如附图 14 所示,电流密度-电流效率曲线如附图 15 所示,电流密度-功率效率曲线如附图 16 所示。器件的启亮电压为 4.5V,最大亮度 1100cd/m²,最大电流效率 0.53cd/

A, 功效率 0.271m/W。附图 17 为该器件在亮度为 120cd/m² 时的电致发光光谱图, CIE 坐标位于 (0.158, 0.102)。

[0087] 实施例 6 发光材料 PQU 在有机电致发光器件中的应用二

[0088] 本实施例按照下述方法制备深蓝色有机电致发光器件:

[0089] 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;

[0090] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB, 厚度为 50nm;

[0091] c) 在空穴传输层 NPB 之上, 真空蒸镀发光层 (PQU:mCP=15:85, W/W), 厚度为 35nm;

[0092] d) 在发光层之上, 真空蒸镀电子传输层 TPBI, 厚度为 30nm;

[0093] e) 在电子传输层 TPBI 之上, 真空蒸镀电子注入层 LiF, 厚度为 1nm;

[0094] f) 在电子注入层 LiF 之上, 真空蒸镀阴极 Al, 厚度为 100nm。

[0095] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/PQU:mCP=15:85(35nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以实施例 4 制备的 PQU 与 mCP 混蒸作为该器件的发光层, 该器件的电压-电流密度曲线如附图 18 所示, 电压-亮度曲线如附图 19 所示, 电流密度-电流效率曲线如附图 20 所示, 电流密度-功效率曲线如附图 21 所示。器件的启亮电压为 6.5V, 最大亮度 2500cd/m², 最大电流效率 0.97cd/A, 功效率 0.34lm/W。附图 22 为该器件在亮度为 100cd/m² 时的电致发光光谱图, CIE 坐标位于 (0.160, 0.063)。

[0096] 以上所述仅为本发明的实施例, 并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种高效的蓝光材料, 以本发明所提供的材料作为发光层的 OLED 器件, 器件性能有进一步提升的空间, 如使用其它材料代替 NPB 作为空穴传输层, 使用其它材料代替 TPBI 作为电子传输层, 或进一步降低参杂浓度等, 类似改进都应该被理解为, 属于本发明的保护范畴。

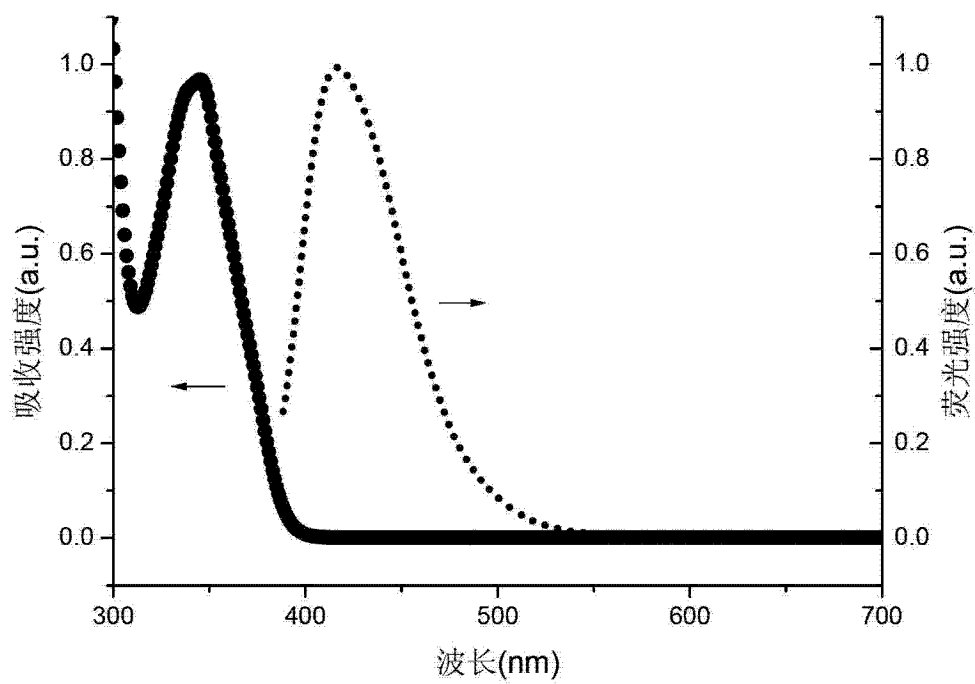


图 1

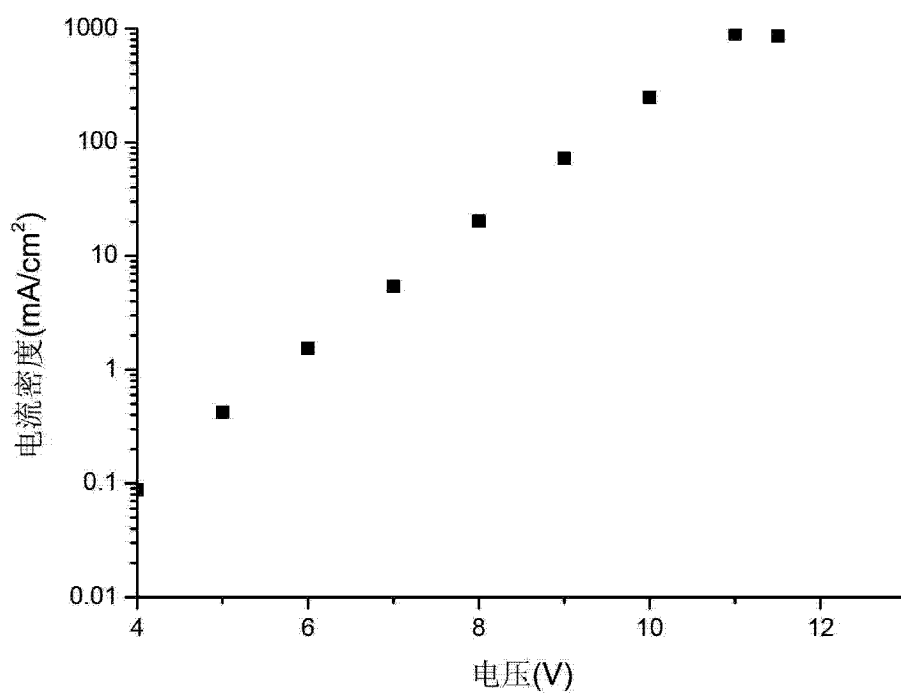


图 2

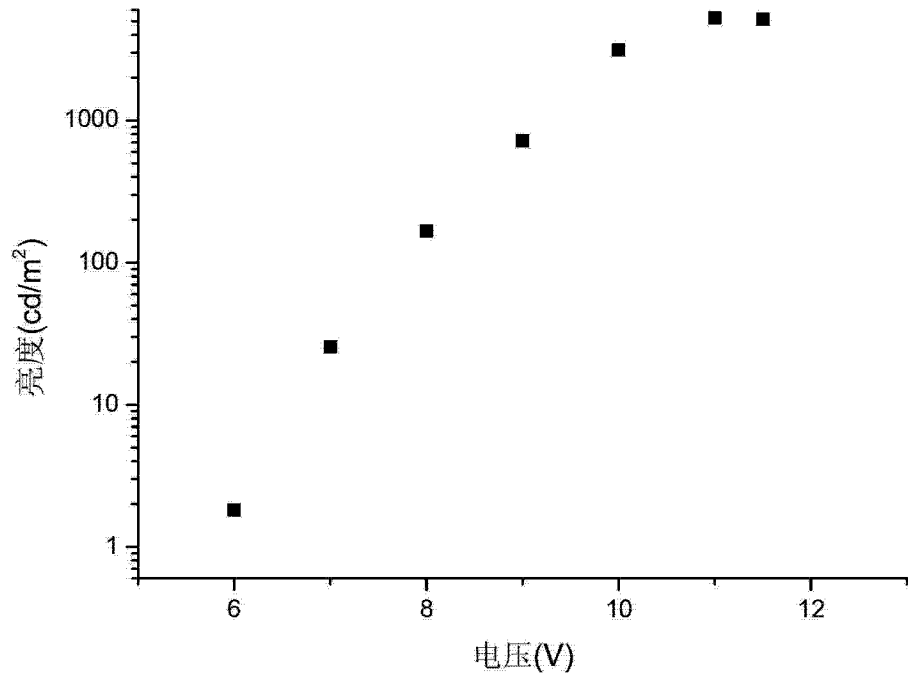


图 3

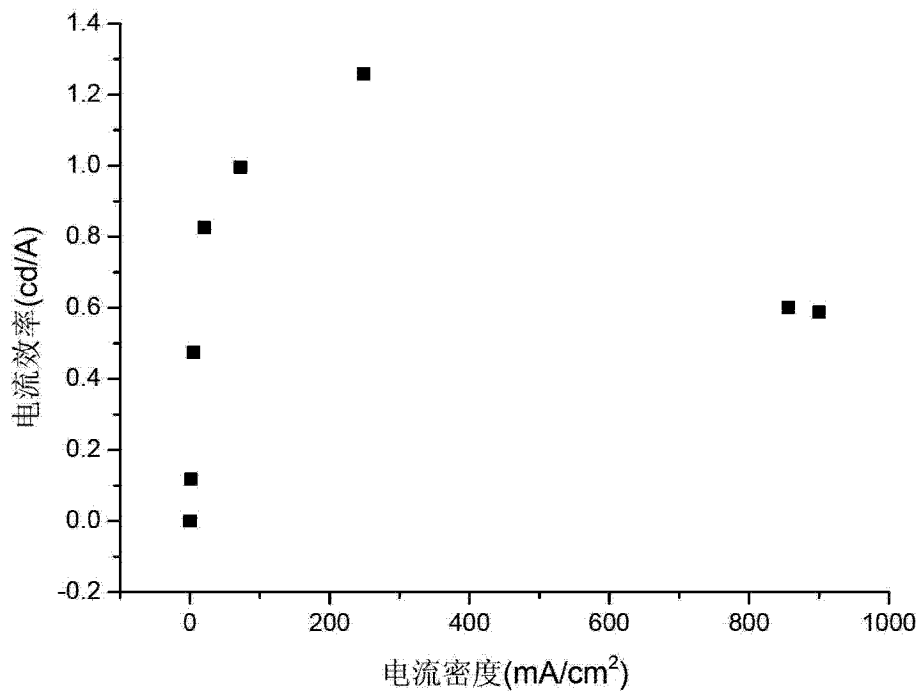


图 4

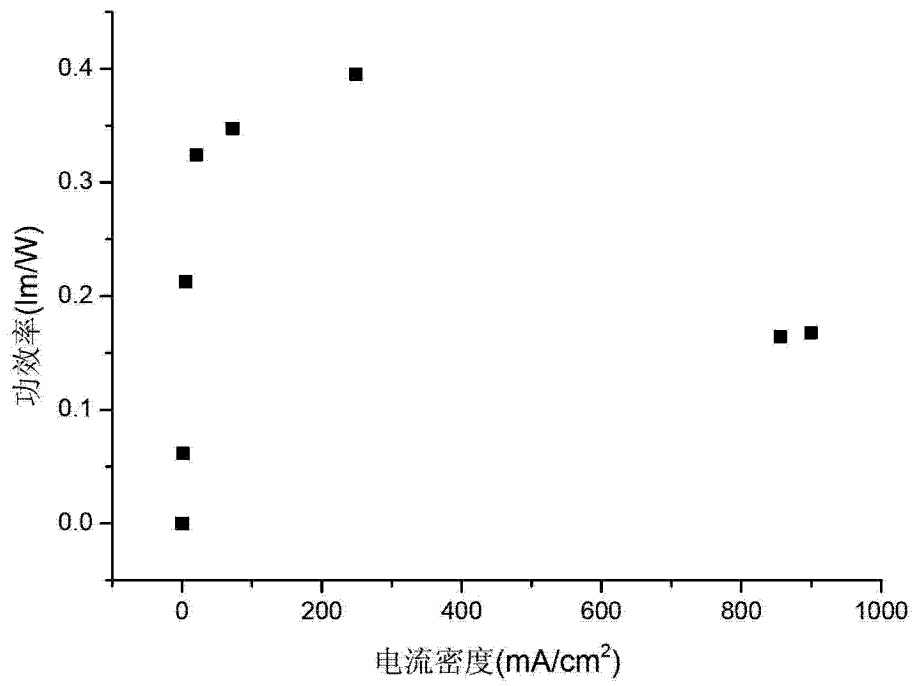


图 5

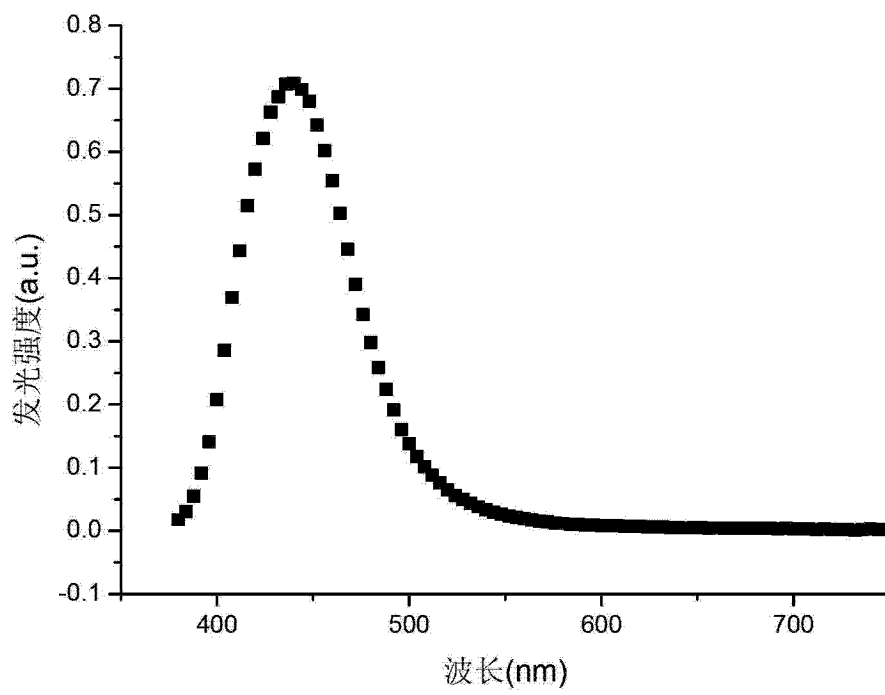


图 6

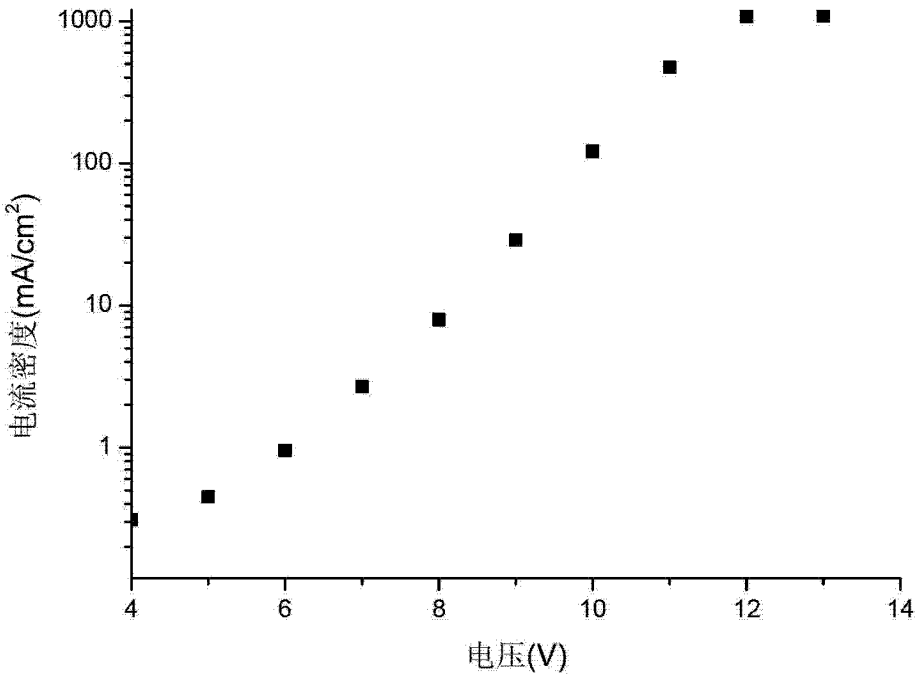


图 7

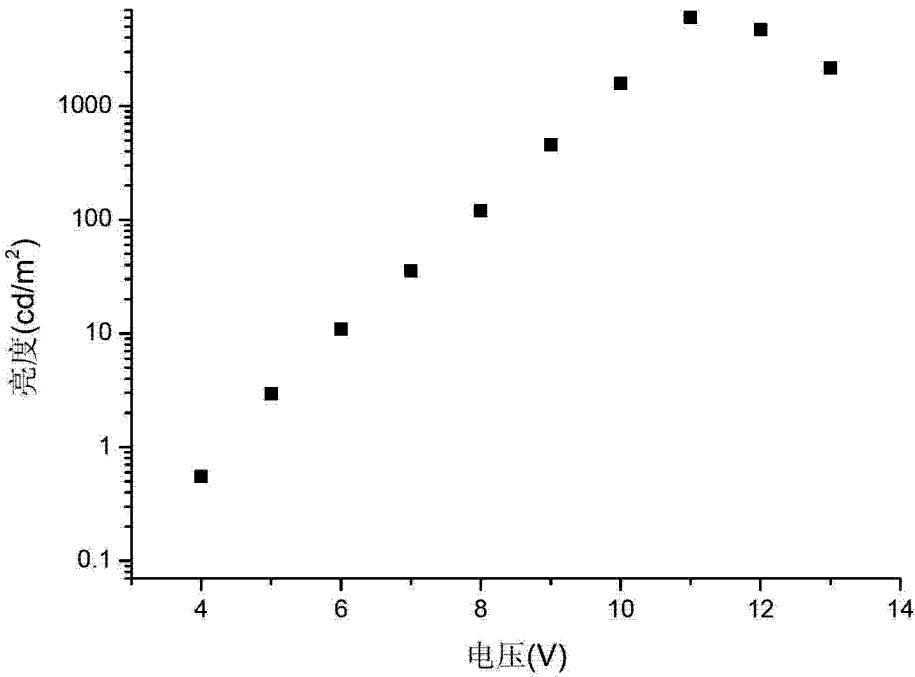


图 8

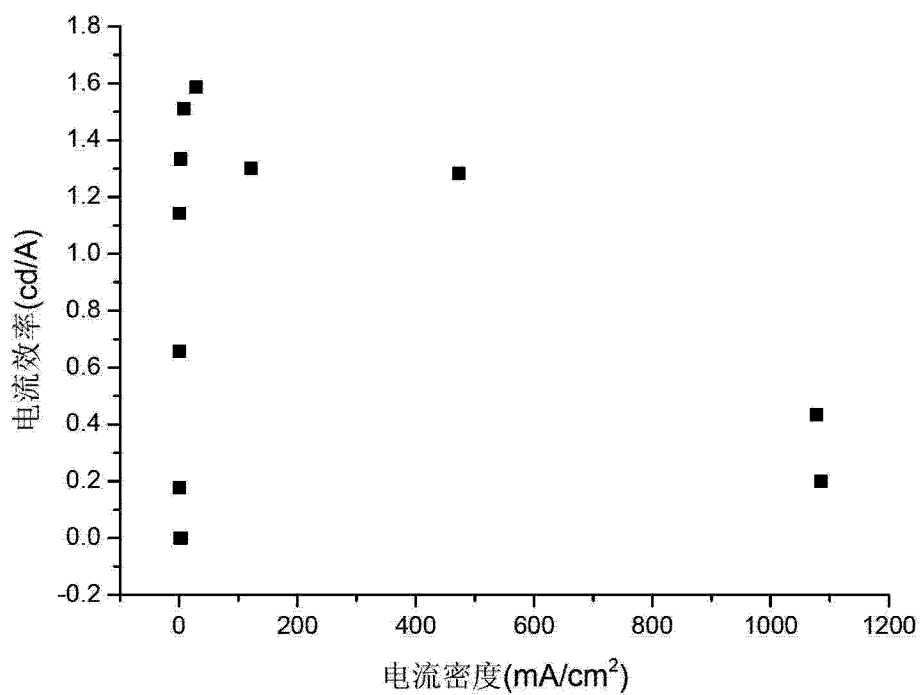


图 9

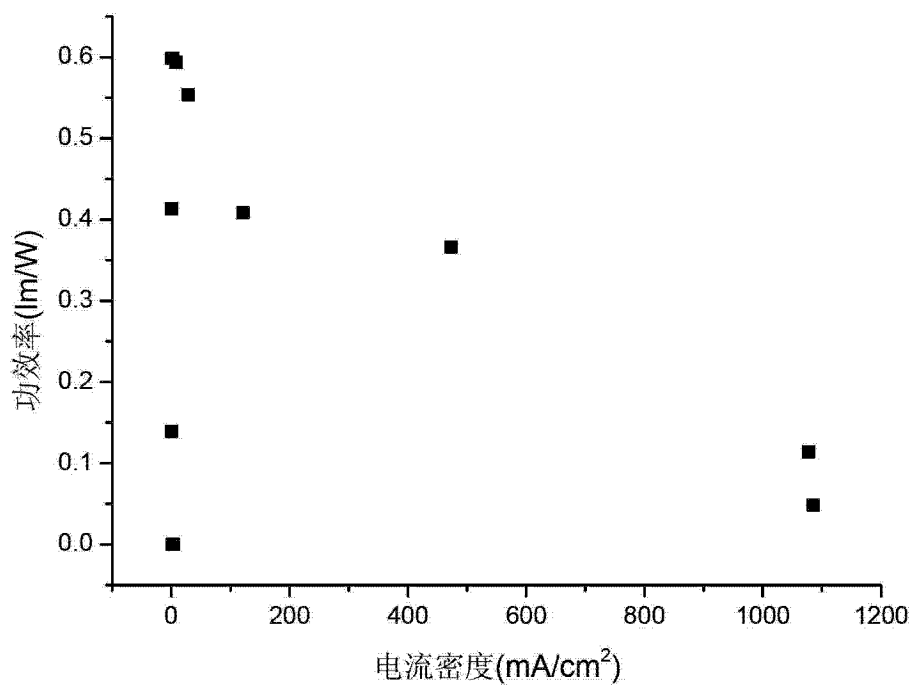


图 10

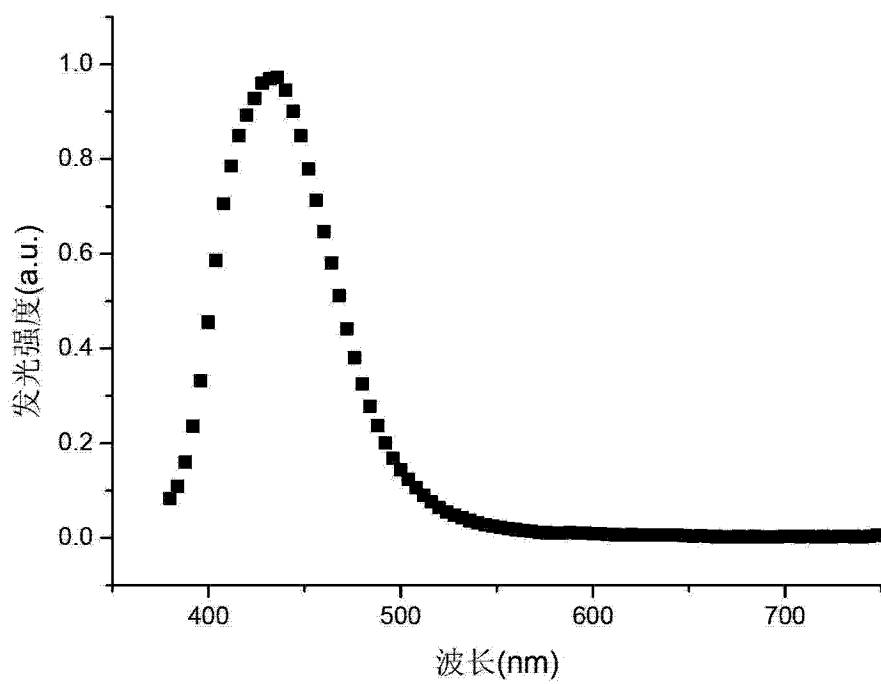


图 11

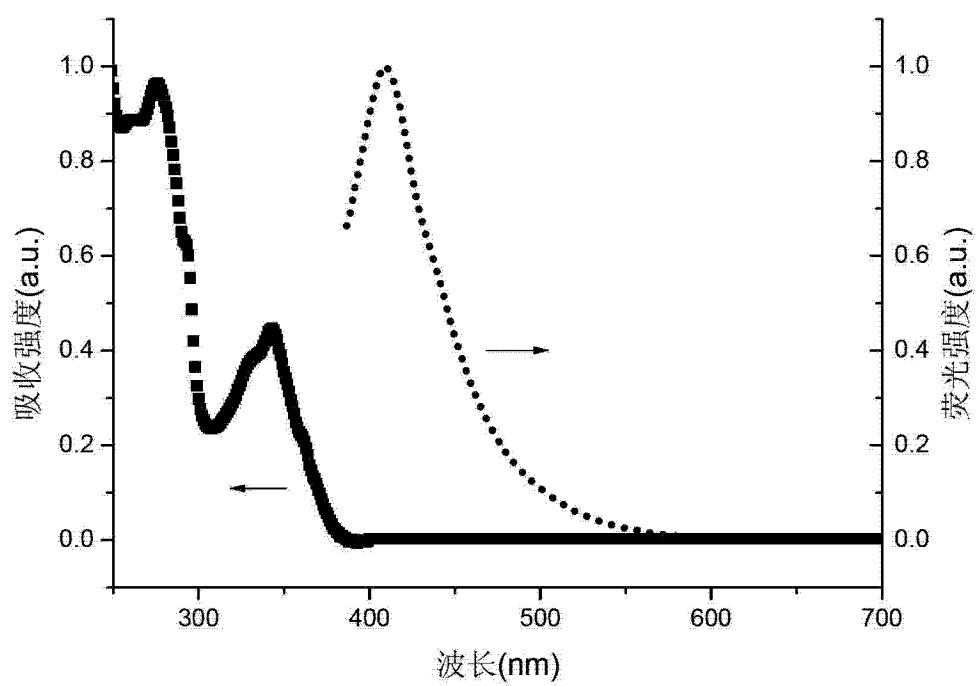


图 12

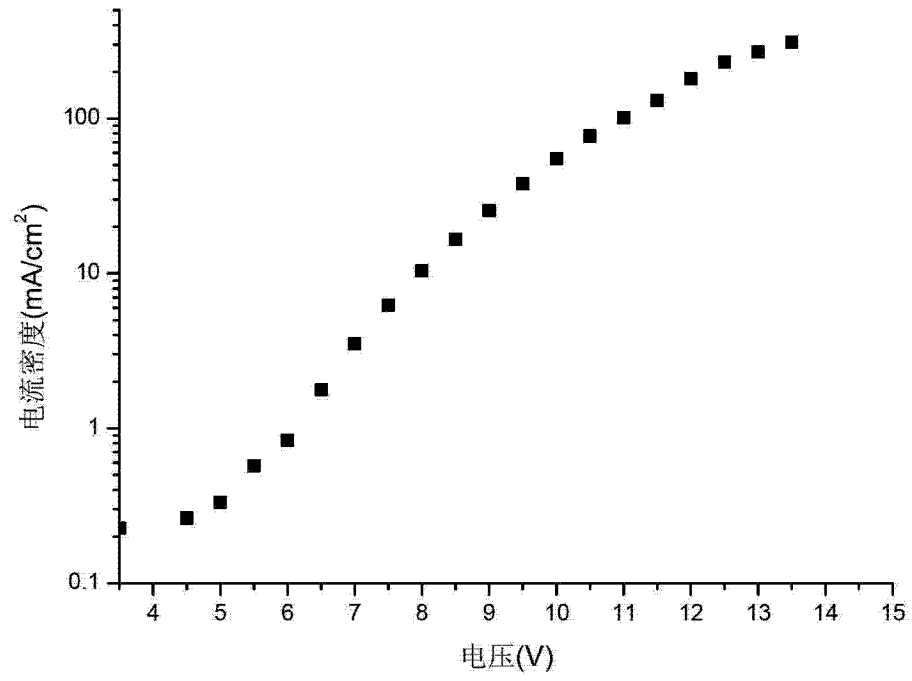


图 13

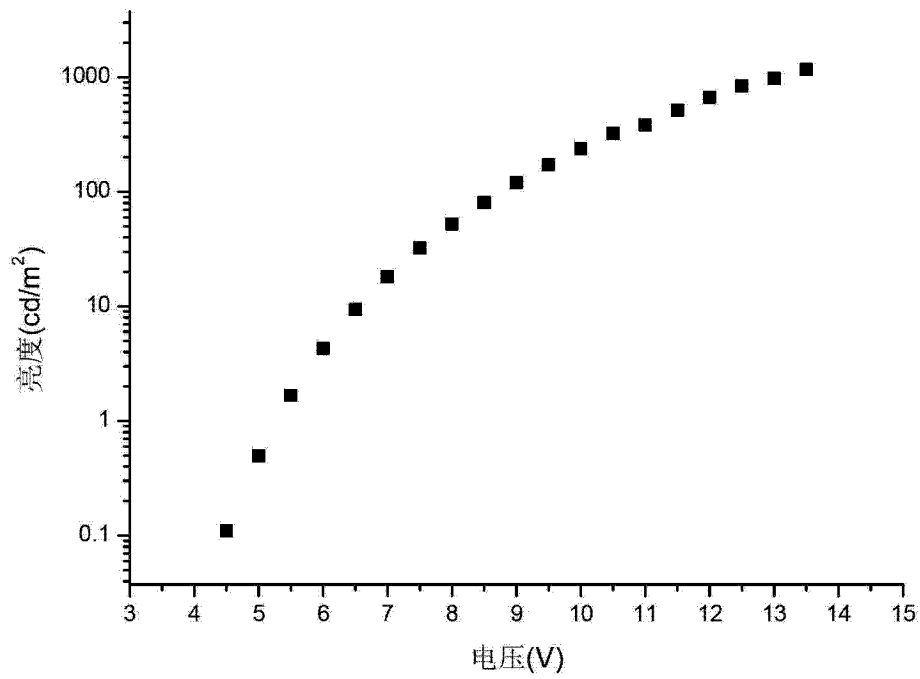


图 14

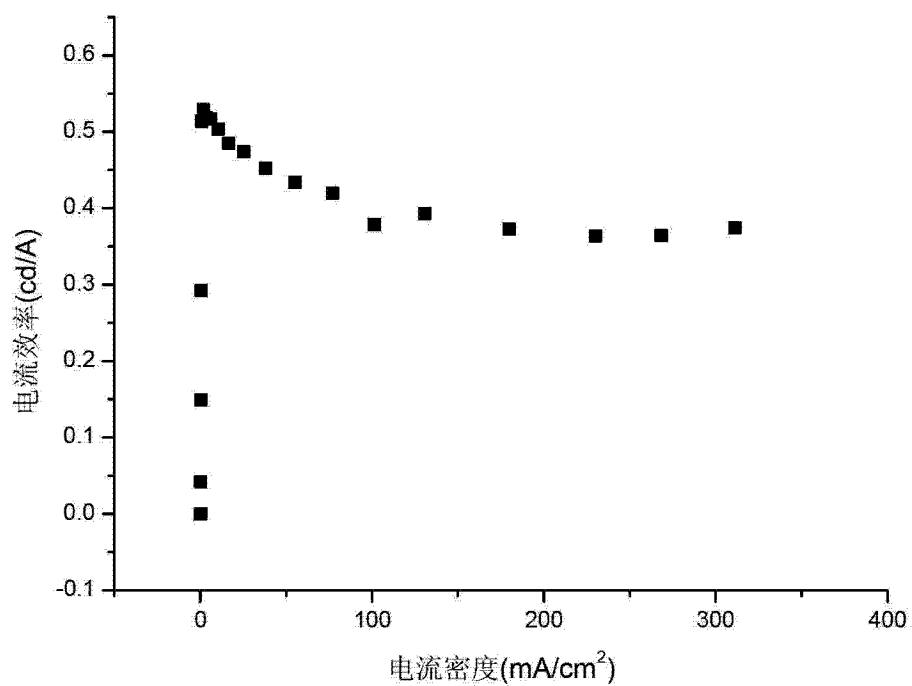


图 15

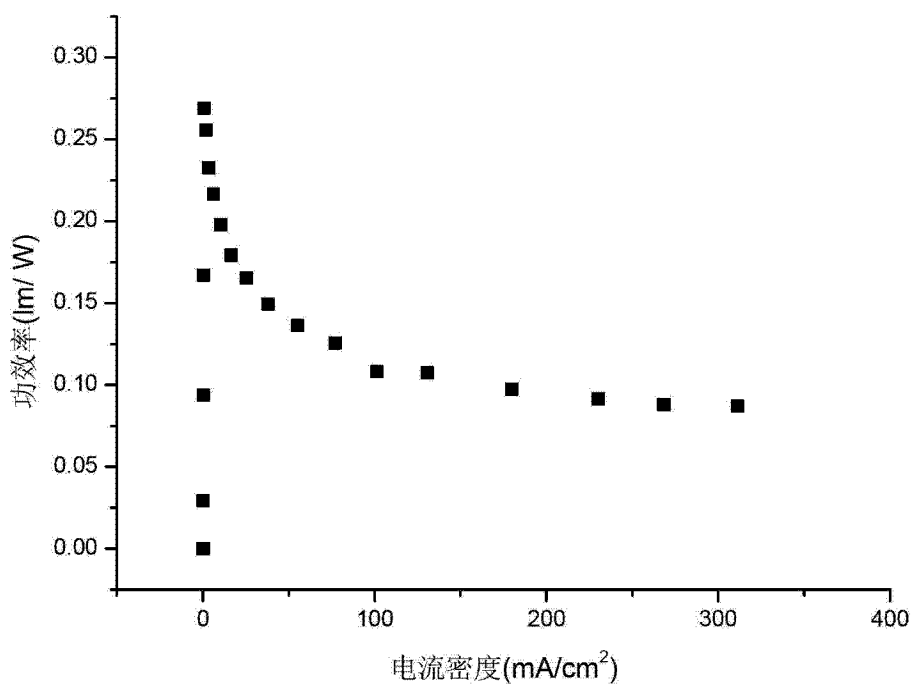


图 16

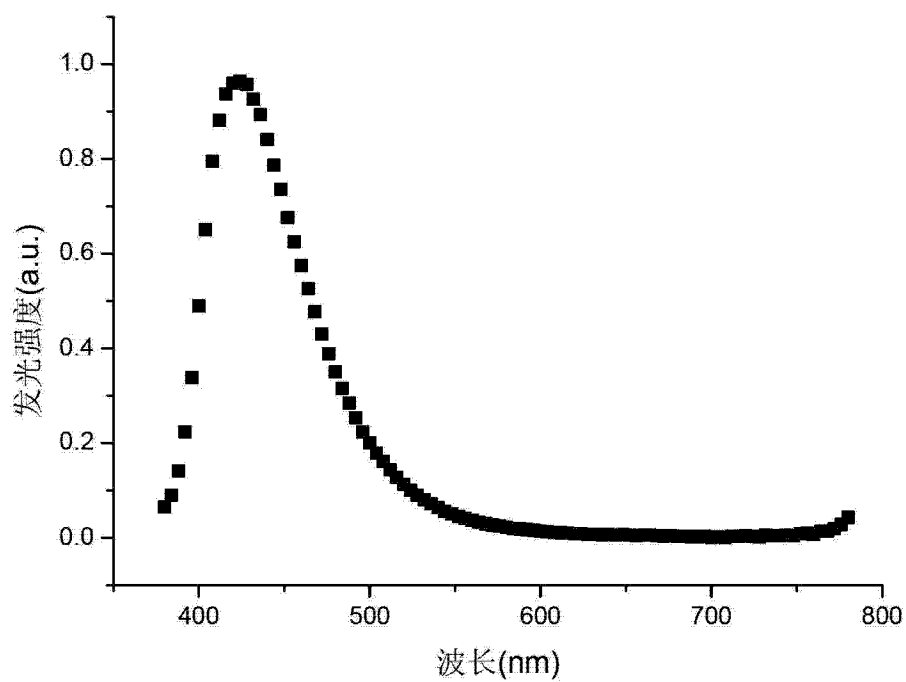


图 17

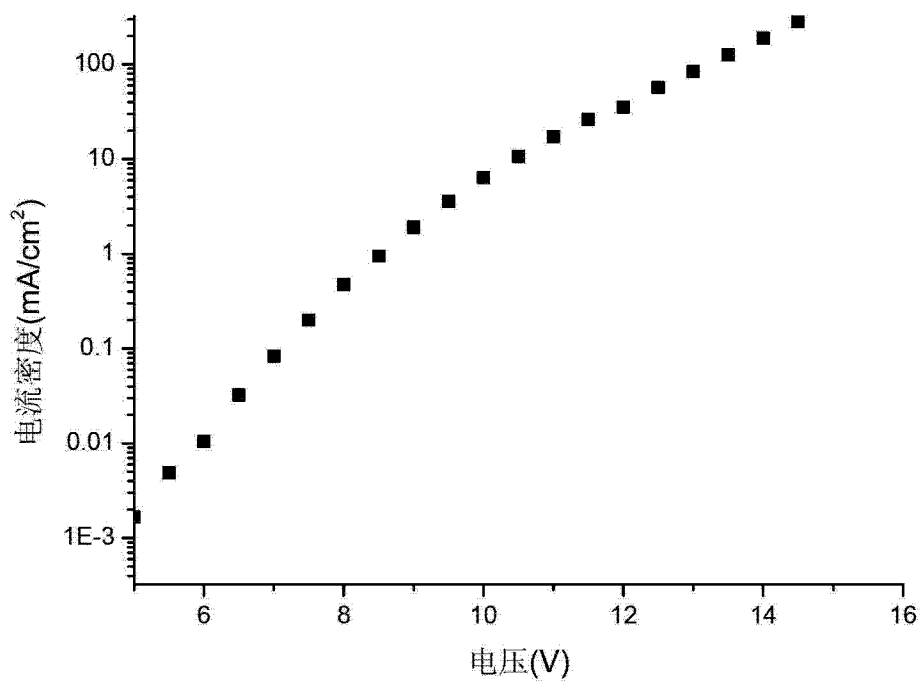


图 18

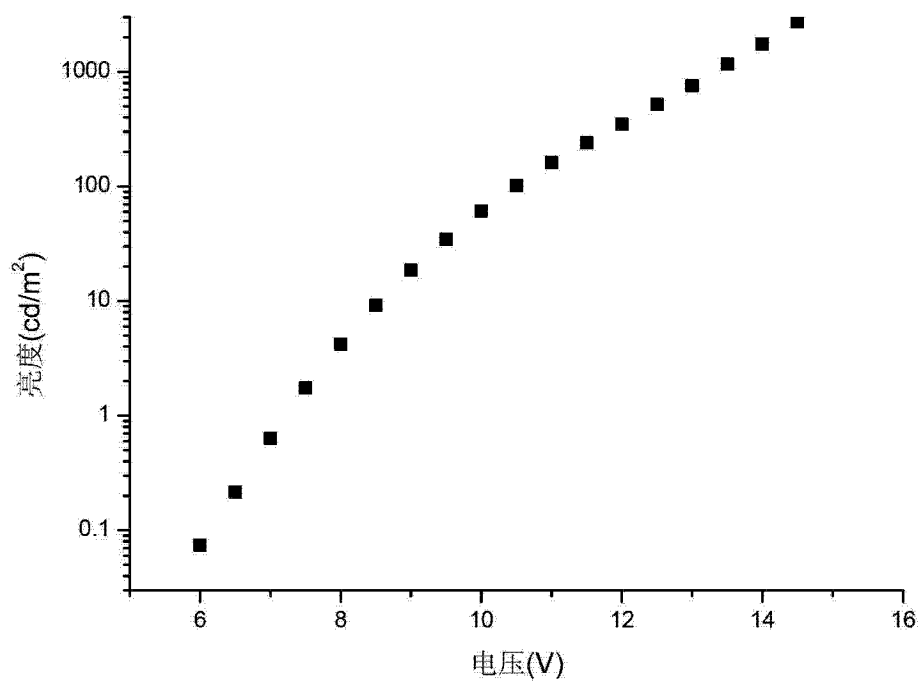


图 19

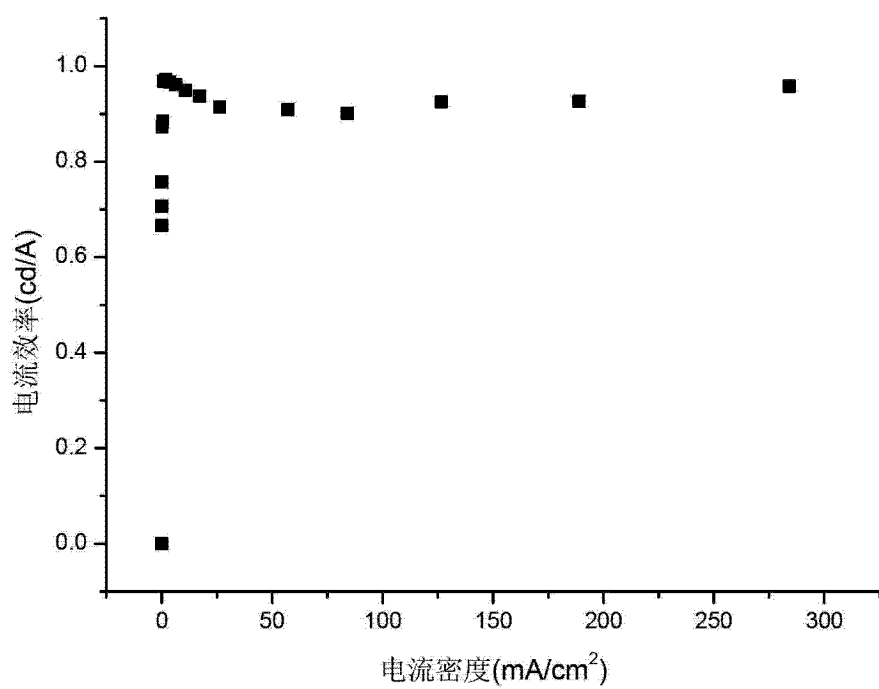


图 20

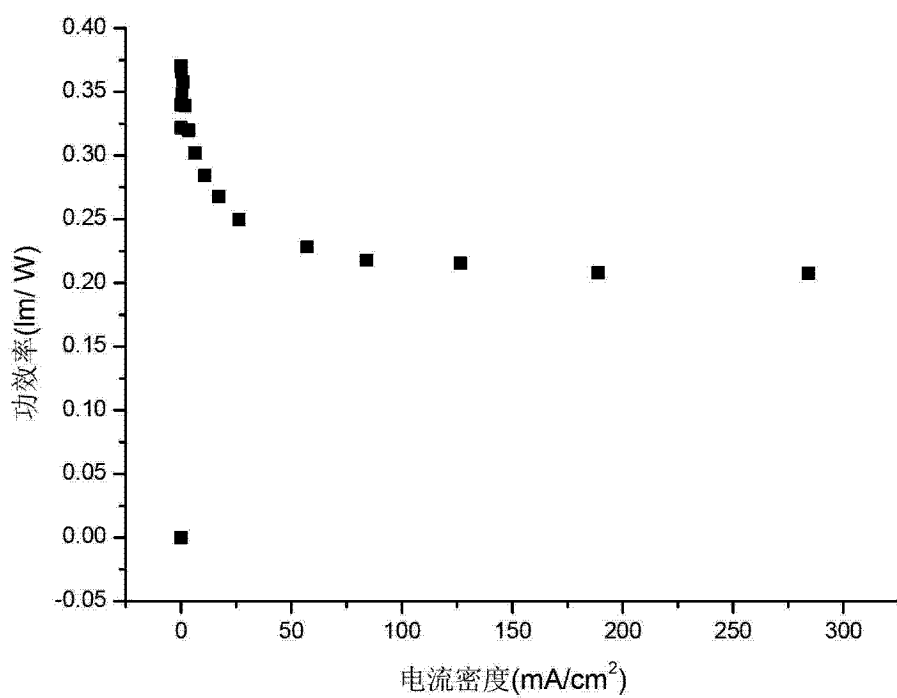


图 21

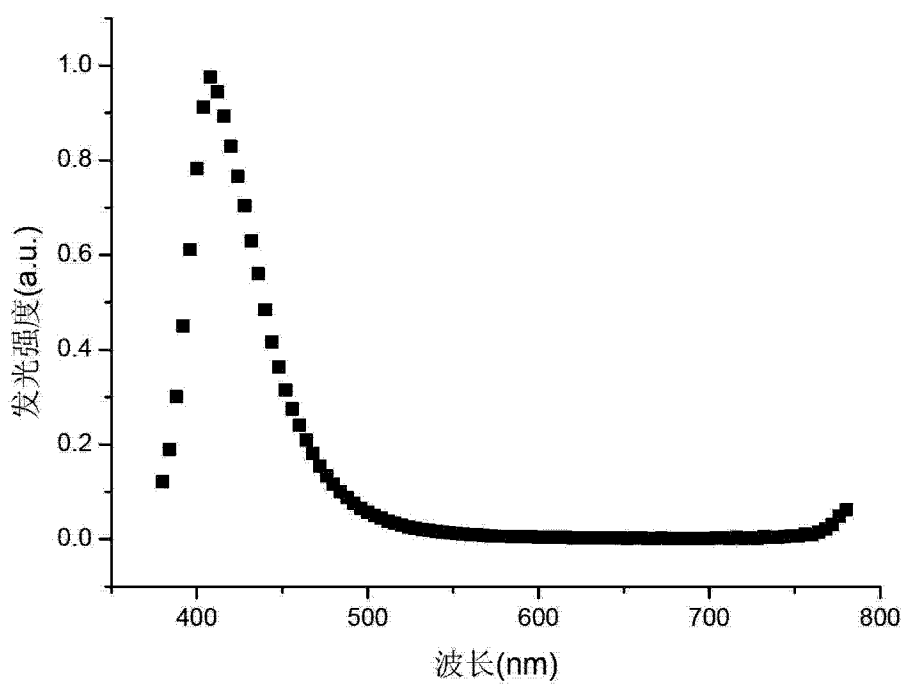
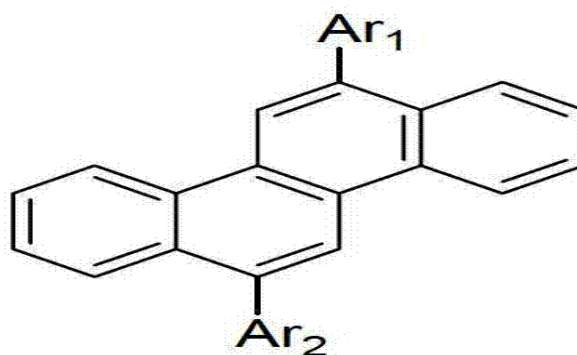


图 22

专利名称(译)	一种电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN103710018A	公开(公告)日	2014-04-09
申请号	CN201310129717.1	申请日	2013-04-15
申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
[标]发明人	盛磊 史汝金 张鑫鑫 肖立新 陈志坚 龚旗煌		
发明人	盛磊 史汝金 张鑫鑫 肖立新 陈志坚 龚旗煌		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/54		
代理人(译)	杨立		
其他公开文献	CN103710018B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种电致发光材料及其应用，本发明化合物以屈和N-苯基咔唑为中心，兼顾两者的优点，通过在屈的6位和12位引入N-苯基咔唑单元，增大了化合物的分子质量，提高了玻璃化温度，增加了分子热稳定性，并且本发明提供的这类化合物具有适合的分子能级，可以作为发光材料，被应用在有机电致发光器件中。



式 1