



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103525399 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201310106733. 9

(22) 申请日 2013. 03. 29

(73) 专利权人 TCL 集团股份有限公司

地址 516001 广东省惠州市鹅岭南路 6 号
TCL 工业大厦 8 楼技术中心

(72) 发明人 黄宏 申智渊 付东

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所 44268

代理人 刘文求 杨宏

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 9/6568(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102757300 A, 2012. 10. 31, 说明书第
[0007]–[0013]、[0027] 段。

EP 1610398 A3, 2007. 10. 24, 全文。

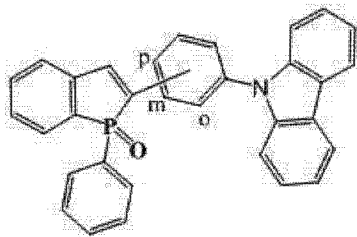
CN 102977143 A, 2013. 03. 20, 全文。

(54) 发明名称

双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及
电致发光器件

(57) 摘要

本发明公开一种双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及电致发光器件,所述双极性磷光主体化合物是苯并[b]磷吡咯与咔唑类主体化合物,所述苯并[b]磷吡咯与咔唑类主体化合物是由苯环将苯并[b]磷吡咯基团与咔唑基团连接组成,其结构通式为



; 其中, 所述苯并

[b] 磷吡咯基团连接在所述苯环的 o- 位、m- 位或 p- 位上。本发明中将具有特殊共轭结构的苯并[b] 磷吡咯基与咔唑通过苯环连接起来, 由于两者分别具有相对较好的电子、空穴迁移速率, 可以

Yukiko Hayashi 等. Synthesis and structure-property relationships of 2,2''-bis(benzo[b]phosphole) and 2,2''-benzo[b]phosphole -benzo[b]heterole hybrid π systems. 《Chemistry - A European Journal》. 2012, 第 18 卷 (第 50 期), 第 15972-15983 页。

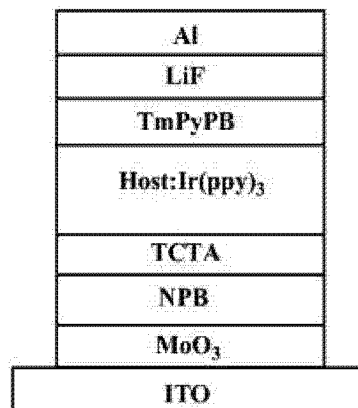
Yukiko Hayashi 等. Synthesis and structure-property relationships of 2,2''-bis(benzo[b]phosphole) and 2,2''-benzo[b]phosphole -benzo[b]heterole hybrid π systems. 《Chemistry - A European Journal》. 2012, 第 18 卷 (第 50 期), 第 15972-15983 页。

黄宏. 含咔唑基团双极磷光主体材料的合成及其性能研究. 《中国博士学位论文全文数据库工程科技 I 辑》. 2012, (第 09 期), 第 B014-40 页。

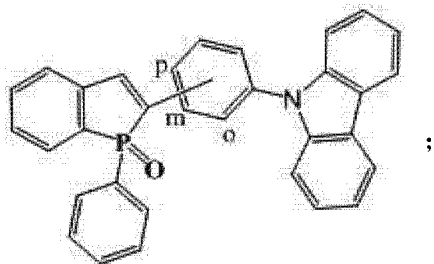
审查员 黄轲轲

权利要求书3页 说明书9页 附图2页

很好地提高主体化合物的三重态能级, 同时调整主体化合物的空穴、电子迁移速率, 从而更有益于发光层的电子与空穴传输平衡, 提高器件效率, 减少器件效率在高亮度下的滚降。

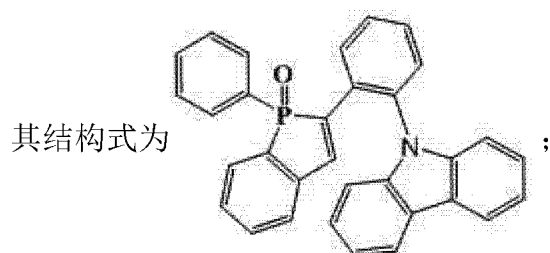


1. 一种双极性磷光主体化合物,其特征在于,所述双极性磷光主体化合物是苯并[b]磷吡咯与咔唑类主体化合物,所述苯并[b]磷吡咯与咔唑类主体化合物是由苯环将苯并[b]磷吡咯基团与咔唑基团连接组成,其结构通式为

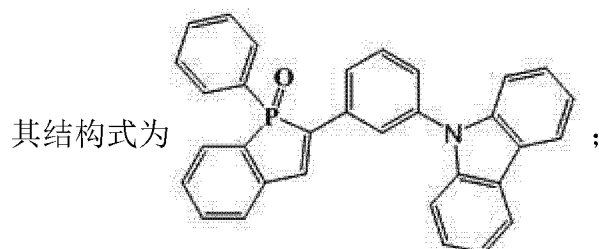


其中,所述苯并[b]磷吡咯基团连接在所述苯环的 o-位、m-位或 p-位上;

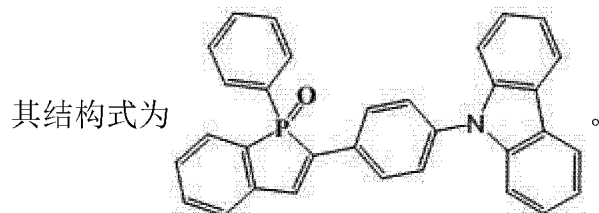
当连接位置为邻位(o-)时,化合物为 2-苯基-2-氧苯并[b]磷吡咯-2'-咔唑基苯,



当连接位置为邻位(m-)时,化合物为 2-苯基-2-氧苯并[b]磷吡咯-3'-咔唑基苯,



当连接位置为邻位(p-)时,化合物为 2-苯基-2-氧苯并[b]磷吡咯-4'-咔唑基苯,



2. 一种如权利要求 1 所述的双极性磷光主体化合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

苯并[b]磷吡咯溴化物中间体的合成:将化合物 1-三甲基硅基-1-溴-2-苯乙烯溶解于干燥的 THF 溶剂中,冷却至 $-70 \sim -80^{\circ}\text{C}$,加入 BuLi,在低温下继续反应 1~2 小时;加入 PhPCl_2 ,在室温下反应 4~12 小时;加入 H_2O_2 继续反应 4~8 小时,加入二氧甲烷萃取,合并有机相,加水洗涤,最后产物加入正己烷重结晶得白色固体粉末,烘干;将白色固体粉末溶解于干燥的 DMF 溶剂中,将 NBS 逐滴加入到溶液中,室温下反应 2~6 小时,加水淬灭反应,萃取,合并有机相,将所得产物进行重结晶,得所述苯并[b]磷吡咯溴化物中间体;其中,1-三甲基硅基-1-溴-2-苯乙烯: BuLi: PhPCl_2 : H_2O_2 的摩尔质量比为: 1: (1.0~2.0): (1.0~2.0): (1.0~4.0);白色固体粉末: NBS 的摩尔质量比为 1: (1.0~1.05);

苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物的合成 : 将所述苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体与苯硼酸咪唑溶解于甲苯溶液中, 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , 乙醇, 水, 通入氮气 10 ~ 30 min 后, 加热至 60 ~ 130 °C 回流 6 ~ 24 小时, 待反应液冷却至室温, 萃取, 合并有机相, 得到所述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物 ; 其中, 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 : 苯硼酸咪唑 : $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: K_2CO_3 的摩尔质量比为 : 1 : (1.0 ~ 2.0) : (0.02 ~ 0.1) : (4.0 ~ 30.0), 同时甲苯 : 乙醇 : 水的体积比为 : (2.0 ~ 5.0) : 1 : (0.2 ~ 1.0) ;

当所述苯硼酸咪唑为 2- 苯硼酸咪唑时, 所得苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -2' - 咪唑基苯 ;

当所述苯硼酸咪唑为 3- 苯硼酸咪唑时, 所得苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -3' - 咪唑基苯 ;

当所述苯硼酸咪唑为 4- 苯硼酸咪唑时, 所得苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -4' - 咪唑基苯。

3. 根据权利要求 2 所述的双极性磷光主体化合物的制备方法, 其特征在于, 所述苯硼酸咪唑为 2- 苯硼酸咪唑、3- 苯硼酸咪唑或 4- 苯硼酸咪唑。

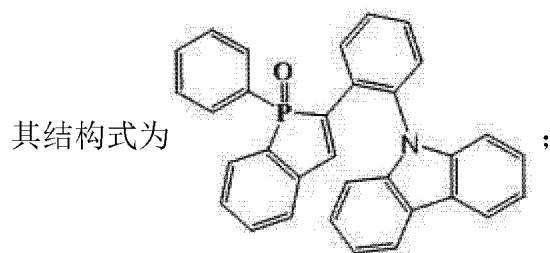
4. 根据权利要求 2 所述的双极性磷光主体化合物的制备方法, 其特征在于, 所述萃取的过程是采用二氧甲烷进行萃取 ;

所述重结晶的过程是采用正乙烷进行重结晶。

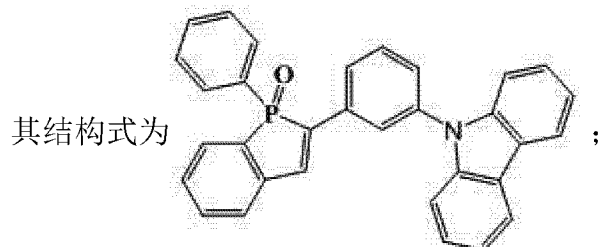
5. 一种如权利要求 1 所述的双极性磷光主体化合物的应用, 其特征在于, 将所述双极性磷光主体化合物作为磷光主体发光材料用于制备电致发光器件 ;

所述双极性磷光主体化合物是苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物, 由苯环将苯并 [b] 磷吡咯基团与咪唑基团连接组成, 其中, 所述苯并 [b] 磷吡咯基团连接在所述苯环的 o- 位、m- 位或 p- 位上 ;

当连接位置为邻位 (o-) 时, 化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -2' - 咪唑基苯,

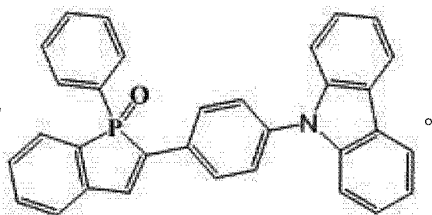


当连接位置为邻位 (m-) 时, 化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -3' - 咪唑基苯,



当连接位置为邻位 (p-) 时, 化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -4' - 咪唑基苯,

其结构式为

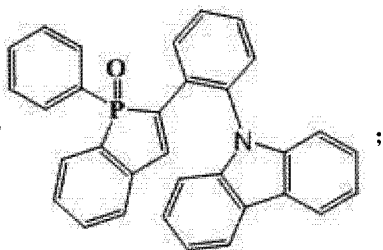


6. 一种电致发光器件,其特征在于,所述电致发光器件包括设置在基板上的阳极、阴极以及设置在阳极与阴极之间的发光层,所述发光层中含有如权利要求1所述的双极性磷光主体化合物;

所述双极性磷光主体化合物是苯并[b]磷吡咯与咔唑类主体化合物,由苯环将苯并[b]磷吡咯基团与咔唑基团连接组成,其中,所述苯并[b]磷吡咯基团连接在所述苯环的o-位、m-位或p-位上;

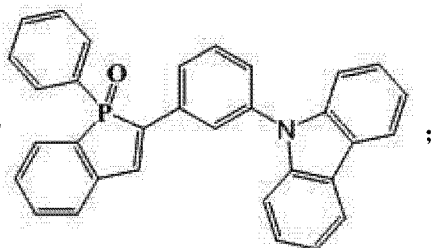
当连接位置为邻位(o-)时,化合物为2-苯基-2-氧苯并[b]磷吡咯-2'-咔唑基苯,

其结构式为



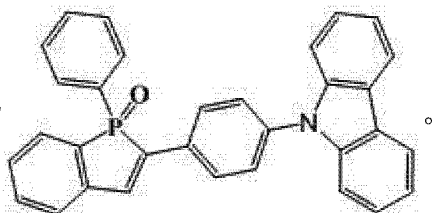
当连接位置为邻位(m-)时,化合物为2-苯基-2-氧苯并[b]磷吡咯-3'-咔唑基苯,

其结构式为



当连接位置为邻位(p-)时,化合物为2-苯基-2-氧苯并[b]磷吡咯-4'-咔唑基苯,

其结构式为



7. 根据权利要求6所述的电致发光器件,其特征在于,所述发光层是由所述双极性磷光主体化合物和掺杂材料组成,所述掺杂材料为铱金属络合物。

8. 根据权利要求7所述的电致发光器件,其特征在于,所述掺杂剂为FIrpic,掺杂浓度为4%~8%。

9. 根据权利要求7所述的电致发光器件,其特征在于,所述掺杂剂为Ir(ppy)₃,掺杂浓度为6%~12%。

10. 根据权利要求6-9任一所述的电致发光器件,其特征在于,所述基板为玻璃,所述阳极为透明导电衬底层,所述阴极为铝电极;所述玻璃上从里向外依次附着有导电衬底层、空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层和铝电极。

双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料领域,尤其涉及一种双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及电致发光器件。

背景技术

[0002] 自 1987 年美国柯达公司 C.W.Tang 等人(C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters*. 1987, 51, 913.)首次报道通过蒸镀方式制备有机电致发光器件以来,有机电致发光现象受到广泛的关注。

[0003] 有机电致发光可以分为荧光与磷光电致发光,根据自旋量子统计理论,磷光材料的电致发光其内部量子效率可以达到理论上的 100%,相比荧光电致发光器件,具有更高的效率。对于主客体掺杂的磷光发光体系,磷光主体材料决定器件效率的高低以及效率滚降。自 1999 年 Forrest 等人(M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* 1999, 75, 4.)第一次发现将有机金属络合物掺杂在有机发光材料中形成发光层,同时引入电子传输兼空穴阻挡层 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(BCP),获得绿光最大效率达到 31 lm/W,远大于荧光器件发光效率,从而引起人们开始对磷光 OLED 的广大兴趣。

[0004] 2003 年,Forrest 等人通过金属 Ir 配合物络合基团的改变得到了蓝光磷光铱配合物 FIrpic,将其掺杂在主体化合物 N,N'-二咔唑基-3,5-取代苯(mCP)制备磷光发光器件,得到最大电流效率与功率效率分别为 7.5 cd/A 和 8.9 lm/W,很好地提高了蓝光磷光发光器件效率。

[0005] 对于有机半导体材料,其电子传输速率相比空穴传输速率要慢很多倍,因此开发高电子迁移率的有机磷光主体材料对于提高磷光发光器件效率以及降低器件效率滚降具有至关重要的作用。近年来,关于二苯基磷氧类的发光材料或电子传输材料有很多报道,但二苯基磷氧由于其特殊的共轭结构使其最高占有轨道(HOMO)与最低未占有轨道(LUMO)不能很好地与相邻活性层匹配,从而引起器件效率在高亮度下衰减严重。

[0006] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

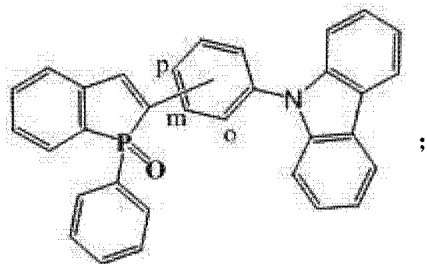
发明内容

[0007] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及电致发光器件,所述双极性磷光主体化合物是含苯并[b]磷吡咯与咔唑的双极磷光主体化合物,是一类具有高三重态能级以及高电子迁移率的双极蓝光磷光主体材料,并且能将此类化合物作为蓝光磷光主体材料用于制备高效的电致磷光发光器件,旨在弥补现有二苯基磷氧类双极性磷光主体化合物的不足。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种双极性磷光主体化合物,其中,所述双极性磷光主体化合物是苯并[b]磷吡咯与咔唑类主体化合物,所述苯并[b]磷吡咯与咔唑类主体化

合物是由苯环将苯并 [b] 磷吡咯基团与咔唑基团连接组成, 其结构通式为



[0010] 其中, 所述苯并 [b] 磷吡咯基团连接在所述苯环的 o- 位、m- 位或 p- 位上。

[0011] 一种如上所述的双极性磷光主体化合物的制备方法, 其中, 包括以下步骤:

[0012] 苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体的合成: 将 1- 三甲基硅基 -1- 溴 -2- 苯乙烯溶解于干燥的 THF 溶剂中, 冷却至 $-70 \sim -80^{\circ}\text{C}$, 加入 BuLi, 在低温下继续反应 1~2 小时; 加入 PhPCl_2 , 在室温下反应 4~12 小时; 加入 H_2O_2 继续反应 4~8 小时, 加入二氧甲烷萃取, 合并有机相, 加水洗涤, 最后产物加入正己烷重结晶得白色固体粉末, 烘干; 将白色固体粉末溶解于干燥的 DMF 溶剂中, 将 NBS 逐滴加入到溶液中, 室温下反应 2~6 小时, 加水淬灭反应, 萃取, 合并有机相, 将所得产物进行重结晶, 得所述苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体; 其中, 1- 三甲基硅基 -1- 溴 -2- 苯乙烯: BuLi: PhPCl_2 : H_2O_2 的摩尔质量比为: 1: (1.0 ~ 2.0): (1.0 ~ 2.0): (1.0 ~ 4.0); 白色固体粉末: NBS 的摩尔质量比为 1: (1.0 ~ 1.05);

[0013] 苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物的合成: 将所述苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体与苯硼酸咔唑溶解于甲苯溶液中, 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , 乙醇, 水, 通入氮气 10~30 min 后, 加热至 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 回流 6~24 小时, 待反应液冷却至室温, 萃取, 合并有机相, 得到所述苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物; 其中, 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯: 苯硼酸咔唑: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: K_2CO_3 的摩尔质量比为: 1: (1.0 ~ 2.0): (0.02 ~ 0.1): (4.0 ~ 30.0), 同时甲苯: 乙醇: 水的体积比为: (2.0 ~ 5.0): 1: (0.2 ~ 1.0)。

[0014] 所述的双极性磷光主体化合物的制备方法, 其中, 所述苯硼酸咔唑为 2- 苯硼酸咔唑、3- 苯硼酸咔唑或 4- 苯硼酸咔唑。

[0015] 所述的双极性磷光主体化合物的制备方法, 其中, 所述萃取的过程是采用二氧甲烷进行萃取;

[0016] 所述重结晶的过程是采用正乙烷进行重结晶。

[0017] 一种如上所述的双极性磷光主体化合物的应用, 其中, 将所述双极性磷光主体化合物作为磷光主体发光材料用于制备电致发光器件。

[0018] 一种电致发光器件, 其中, 所述电致发光器件包括设置在基板上的阳极、阴极以及设置在阳极与阴极之间的发光层, 所述发光层中含有如上所述的双极性磷光主体化合物。

[0019] 所述的电致发光器件, 其中, 所述发光层是由所述双极性磷光主体化合物和掺杂材料组成, 所述掺杂材料为铱金属络合物。

[0020] 所述的电致发光器件, 其中, 所述掺杂剂为 FIrpic , 掺杂浓度为 4% ~ 8%。

[0021] 所述的电致发光器件, 其中, 所述掺杂剂为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 掺杂浓度为 6% ~ 12%。

[0022] 所述的电致发光器件, 其中, 所述基板为玻璃, 所述阳极为导电玻璃衬底层, 所述阴极为铝电极; 所述玻璃上从里向外依次附着有导电玻璃衬底层、空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层和铝电极。

[0023] 有益效果：本发明中将具有特殊共轭结构的苯并 [b] 磷吡咯基与咔唑通过苯环连接起来，由于两者分别具有相对较好的电子、空穴迁移速率，可以很好地提高主体化合物的三重态能级，同时调整主体化合物的空穴、电子迁移速率，从而更有益于发光层的电子与空穴传输平衡，提高器件效率，减少器件效率在高亮度下的滚降。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明中苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体的合成路线示意图。

[0025] 图 2 为本发明实施例 4 中电致发光器件的结构示意图。

[0026] 图 3 为本发明实施例 4 中 mBPOCP 与 pBPOCP 的荧光紫外光谱图。

[0027] 图 4 为本发明实施例 4 中器件 2 与器件 3 的电致发光光谱图。

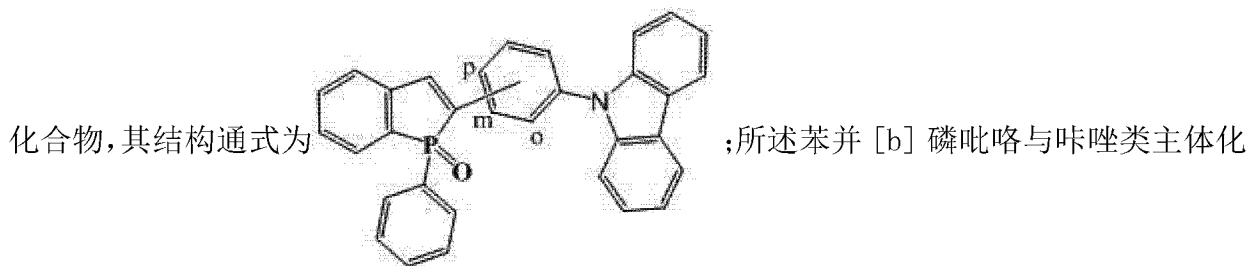
[0028] 图 5 为本发明实施例 4 中器件 2 的效率曲线图。

具体实施方式

[0029] 本发明提供一种双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及电致发光器件，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0030] 本发明为了进一步调整双极性磷光主体化合物的电子传输性能，同时调整主体化合物的 HOMO/LUMO 能级，将二苯磷氧基团通过共轭环连接，保持主体化合物电子的传输速率不变，同时主体化合物的三重态能级仍相对较高，因此可以很好地应用于蓝光磷光主体化合物；通过连接高三重态能级以及高空穴迁移率的咔唑单元，形成空穴电子传输相对平衡的双极性蓝光磷光主体化合物，提高了化合物的三重态能级，从而可以很好地应用于蓝光磷光发光器件中，提高器件效率，减少器件效率在高亮度下的滚降。

[0031] 具体地，本发明所提供的双极性磷光主体化合物是苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体



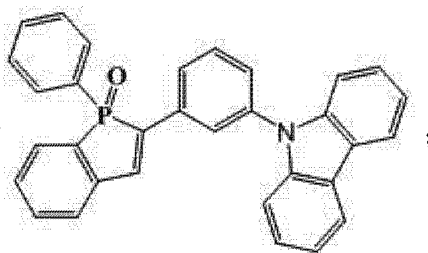
合物均含有相同的基团，即苯并 [b] 磷吡咯基与咔唑基，只是两者之间连接位置不同；所有苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物均可用作蓝光、绿光以及红光磷光主体材料。

[0032] 其中，当连接位置为邻位 (o-) 时，化合物为 2-苯基-2-氧苯并 [b] 磷吡咯-2'-咔唑基苯（简称为 oBPOCP），其结构式为



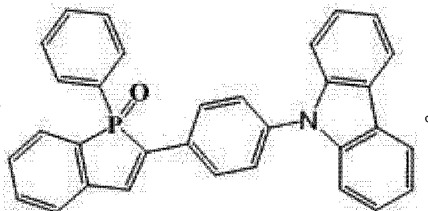
[0033] 当连接位置为邻位 (m-) 时，化合物为 2-苯基-2-氧苯并 [b] 磷吡咯-3'-咔唑

基苯（简写为 mBPOCP），其结构式为



[0034] 当连接位置为邻位 (p-) 时, 化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -4' - 咔唑

基苯（简写为 pBPOCP），其结构式为



[0035] 本发明中将具有特殊共轭结构的苯并 [b] 磷吡咯基与咔唑通过苯环连接起来, 由于两者分别具有相对较好的电子、空穴迁移速率, 可以很好地提高主体化合物的三重态能级, 同时调整主体化合物的空穴、电子迁移速率, 从而更有益于发光层的电子与空穴传输平衡, 提高器件效率, 减少器件效率在高亮度下的滚降。而且苯并 [b] 磷吡咯基以及咔唑基均具有相对较强的刚性结构, 从而可以进一步提高主体化合物的玻璃化转换温度, 提高器件的稳定性, 同时获得高效的电致发光性能。

[0036] 本发明中还提供所述苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物的制备方法, 其中所用的原料均为已知化合物, 可在市场上购得或可用本领域已知的方法合成。所述苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物的制备方法, 分为两个步骤, 首先合成苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体, 再将所得到的苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体与苯硼酸咔唑反应生成所述苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物。具体地, 包括以下步骤:

[0037] 步骤 A: 所述苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体的合成路线如图 1 所示, 将化合物 1- 三甲基硅基 -1- 溴 -2- 苯乙烯 (1) 溶解于干燥的 THF (四氢呋喃) 溶剂中, 氮气环境中冷却至 $-70 \sim -80^{\circ}\text{C}$, 加入 BuLi (正丁基锂), 在低温下继续反应 1~2 小时, 加入 PhPCl_2 (苯基二氯化磷), 在室温下反应 4~12 小时, 加入 5% 的 H_2O_2 (过氧化氢) 继续反应 4~8 小时, 加入二氧甲烷萃取, 合并有机相, 加水洗涤, 最后产物加入正己烷重结晶得白色固体粉末 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 (2); 烘干直接用于下一步反应, 将白色粉末 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 (2) 溶解于干燥的 DMF (二甲基甲酰胺) 溶剂中, 将 NBS (N- 溴代丁二酰亚胺) 逐滴加入到溶液中, 室温下反应 2~6 小时, 加水淬灭反应, 二氧甲烷萃取, 合并有机相, 最后得到产物用正乙烷重结晶, 得白色固体粉末 (3), 即所述苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体。

[0038] 其中, 1- 三甲基硅基 -1- 溴 -2- 苯乙烯 (1): BuLi: PhPCl_2 : H_2O_2 的摩尔质量比为: 1: (1.0 ~ 2.0): (1.0 ~ 2.0): (1.0 ~ 4.0); 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯: NBS 的摩尔质量比为 1: (1.0 ~ 1.05)。

[0039] 步骤 B: 将步骤 A 得到的苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体与苯硼酸咔唑溶解于甲苯溶液中, 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , 乙醇, 水, 通入氮气 10~30 min 后, 加热至 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 回流 6~24 小时, 待反应液冷却至室温, 加入二氯甲烷萃取, 合并有机相, 最后得到所述苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物。2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯: 苯硼酸咔唑: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: K_2CO_3 的摩尔质量比为: 1: (1.0 ~ 2.0): (0.02 ~ 0.1): (4.0 ~ 30.0), 同时

甲苯：乙醇：水的体积比为：(2.0 ~ 5.0)：1：(0.2 ~ 1.0)

[0040] 其中，当所述苯硼酸咪唑为 2- 苯硼酸咪唑时，所得苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -2' - 咪唑基苯；

[0041] 当所述苯硼酸咪唑为 3- 苯硼酸咪唑时，所得苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -3' - 咪唑基苯；

[0042] 当所述苯硼酸咪唑为 4- 苯硼酸咪唑时，所得苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物为 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -4' - 咪唑基苯。

[0043] 本发明中还提供所述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物的应用，将所述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物作为主体发光材料用于制备电致发光器件。所述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物可用作蓝光、绿光以及红光磷光主体材料。

[0044] 本发明还提供一种电致发光器件，是一种电致磷光发光器件，包括 ITO 玻璃，所述 ITO 玻璃附着有导电玻璃衬底层，所述 ITO 玻璃上从里向外依次附着有空穴注入层，空穴传输层，激子阻挡层，发光层，电子传输层，电子注入层，铝电极。其中，所述发光层是由主体材料和掺杂材料组成，所述主体材料为苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物，而掺杂材料主要为常用的已商品化的铱金属络合物，如蓝光客体 FIrpic 以及绿光客体 Ir(ppy)₃。通常掺杂剂 FIrpic 的掺杂浓度为 4% ~ 8%，最好为 7%，而 Ir(ppy)₃ 的掺杂浓度为 6% ~ 12%，最好为 9%。

[0045] 本发明中将所述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物作为主体，以 Ir(ppy)₃ 作为客体制备得到的电致发光器件最大亮度达到 45984 cd/m²，最大功率效率达到 90lm/W，在高亮度下效率滚降较小，同时其启动电压小于 2.48 V，接近理论值，是目前单发光层器件功率效率最高值之一，器件性能远高于以最常用材料 CBP 为主体的器件；以所述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物为主体、以 FIrpic 为客体制备的蓝光器件最大发光效率也达到了 43 cd/A，最大功率达到 38 lm/W，也是目前较好的器件性能之一，远高于最常用的蓝光主体材料 mCP 为主体的器件。本发明可以广泛应用于对亮度要求较高的 OLED 大屏幕显示及 OLED 白光照明。

[0046] 下面用实例来进一步说明本发明所述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物的制备及应用，所述实例不应当构成对本发明的限制。

[0047] 实施例 1

[0048] 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -2' - 咪唑基苯（简称为 oBPOCP）的制备过程如下：

[0049] 步骤 a：化合物 (1) (1.0 mmol) 溶解于干燥的 THF 溶剂 (80 ml) 中，氮气环境中冷却至 -78 °C，加入 BuLi (1.1 mmol)，在低温下继续反应 2 小时，加入苯基二氯化磷 (1.2 mmol)，在室温下反应 4 小时，加入 5% 的 H₂O₂ (1.5 mmol) 继续反应 4 小时，加入二氧甲烷萃取，合并有机相，加水洗涤，最后产物加入正己烷重结晶得白色固体粉末 (2)。烘干直接用于下一步反应，将白色粉末 (2) (0.8 mmol) 溶解于干燥的 DMF 溶剂中，将 NBS(N- 溴代丁二酰亚胺) (0.8 mmol) 逐滴加入到溶液中，室温下反应 4 小时，加水淬灭反应，二氧甲烷萃取，合并有机相，最后得到产物用正乙烷重结晶，得白色固体粉末 (3)。

[0050] 步骤 b：将步骤 a 得到的苯并 [b] 磷吡咯溴化物中间体 (0.5 mmol)，2- 苯硼酸咪唑 (0.55 mmol) 溶解于甲苯溶液 (80 ml) 中，加入催化剂 Pd(PPh₃)₄ (0.025mmol)，K₂CO₃

(2M 水溶液) (5 mmol)), 乙醇 (40 ml), 水 (20 ml), 通入氮气 20 min 后, 加热至 100 °C 回流 10 小时, 待反应液冷却至室温, 加入二氯甲烷萃取, 合并有机相, 最后得到 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -2' - 咪唑基苯 (oBPOCP); 产率: 80%。MS (APCI): calcd for $C_{32}H_{22}NOP$: 467.1, found, 468.2 (M+1)⁺。

[0051] 实施例 2

[0052] 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -3' - 咪唑基苯 (简称为 mBPOCP) 的制备过程如下:

[0053] 采用与化合物 oBPOCP 类似的方法, 不同之处在于以 3- 苯硼酸咪唑代替 2- 苯硼酸咪唑作为起始原料。可制得 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -3' - 咪唑基苯 (mBPOCP), 产率: 88%。MS (APCI): calcd for $C_{32}H_{22}NOP$: 467.1, found, 468.0 (M+1)⁺。

[0054] 实施例 3

[0055] 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -4' - 咪唑基苯 (简称为 pBPOCP) 的制备过程如下:

[0056] 采用与化合物 oBPOCP 类似的方法, 不同之处在于以 4- 苯硼酸咪唑代替 2- 苯硼酸咪唑作为起始原料。可制得 2- 苯基 -2- 氧苯并 [b] 磷吡咯 -4' - 咪唑基苯 (pBPOCP), 产率: 90%。MS (APCI): calcd for $C_{32}H_{22}NOP$: 467.1, found, 468.0 (M+1)⁺。

[0057] 实施例 4

[0058] 下面以上述苯并 [b] 磷吡咯与咪唑类主体化合物 oBPOCP、mBPOCP、pBPOCP 分别作为绿色磷光主体材料和蓝色磷光主体材料制备电致磷光发光器件。所述电致磷光发光器件的结构如图 2 所示, ITO 为透明导电层(阳极), MoO_3 为空穴注入层, NPB 为空穴传输层, TCTA 为激子阻挡层, Host: Ir(ppy)₃ 为发光层, TmPyPB 为电子传输层, LiF 为电子注入层, Al 为铝电极(阴极)。在本实施例中所述电致磷光发光器件具体结构如表 1 所示。

[0059] 表 1 以本发明化合物制备有机发光二极管的器件结构

[0060]

器件编号	器件结构
器件 1	ITO/MoO ₃ (10nm)/NPB (70nm)/TCTA (5nm)/oBPOCP-Ir (ppy) ₃ (20nm)/TmPyPB (40nm)/LiF (1nm)/Al
器件 2	ITO/MoO ₃ (10nm)/NPB (70nm)/TCTA (5nm)/mBPOCP-Ir (ppy) ₃ (20nm)/TmPyPB (40nm)/LiF (1nm)/Al
器件 3	ITO/MoO ₃ (10nm)/NPB (70nm)/TCTA (5nm)/pBPOCP-Ir (ppy) ₃ (20nm)/TmPyPB (40nm)/LiF (1nm)/Al。
器件 4	ITO/MoO ₃ (10nm)/NPB (40nm)/mCP (5nm)/oBPOCP-FIrpic (20nm)/TmPyPB (40nm)/LiF (1nm)/Al
器件 5	ITO/MoO ₃ (10nm)/NPB (40nm)/mCP (5nm)/mBPOCP-FIrpic (20nm)/TmPyPB (40nm)/LiF (1nm)/Al
器件 6	ITO/MoO ₃ (10nm)/NPB (40nm)/mCP (5nm)/pBPOCP-FIrpic (20nm)/TmPyPB (40nm)/LiF (1nm)/Al

[0061] 各个电致磷光器件的制备过程如下：

[0062] 1、以 oBPOCP 作为绿色磷光主体材料制备器件 1：

[0063] IT0 玻璃相继在清洗剂和去离子水中以超声波清洗 30 分钟。然后真空干燥 2 小时 (105℃)，再将 IT0 玻璃放入等离子反应器中进行 1 分钟的 CF_x 等离子处理，传送到真空室内制备有机膜和金属电极。通过真空蒸镀的方法将 oBPOCP 作为主体材料制备成器件。本实验器件 1 结构为：

[0064] IT0/MoO₃(10nm)/NPB(70nm)/TCTA(5nm)/oBPOCP-Ir(ppy)₃(20nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al。

[0065] 2、以 mBPOCP 作为绿色磷光主体材料制备器件 2：

[0066] IT0 玻璃相继在清洗剂和去离子水中以超声波清洗 30 分钟。然后真空干燥 2 小时 (105℃)，再将 IT0 玻璃放入等离子反应器中进行 1 分钟的 CF_x 等离子处理，传送到真空室内制备有机膜和金属电极。通过真空蒸镀的方法将 mBPOCP 作为主体材料制备成器件。本实验器件 2 结构为：

[0067] IT0/MoO₃(10nm)/NPB(70nm)/TCTA(5nm)/mBPOCP-Ir(ppy)₃(20nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al。

[0068] 3、以 pBPOCP 作为绿色磷光主体材料制备器件 3：

[0069] IT0 玻璃相继在清洗剂和去离子水中以超声波清洗 30 分钟。然后真空干燥 2 小时 (105℃)，再将 IT0 玻璃放入等离子反应器中进行 1 分钟的 CF_x 等离子处理，传送到真空室内制备有机膜和金属电极。通过真空蒸镀的方法将 pBPOCP 作为主体材料制备成器件。本实验器件 3 结构为：

[0070] IT0/MoO₃(10nm)/NPB(70nm)/TCTA(5nm)/pBPOCP-Ir(ppy)₃(20nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al。

[0071] 4、以 oBPOCP 作为蓝色磷光主体材料制备器件 4：

[0072] IT0 玻璃相继在清洗剂和去离子水中以超声波清洗 30 分钟。然后真空干燥 2 小时 (105℃)，再将 IT0 玻璃放入等离子反应器中进行 1 分钟的 CF_x 等离子处理，传送到真空室内制备有机膜和金属电极。通过真空蒸镀的方法将 oBPOCP 作为主体材料制备成器件。本实验器件 4 结构为：

[0073] IT0/MoO₃(10nm)/NPB(70nm)/mCP(5nm)/oBPOCP-FIrpic(20nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al。

[0074] 5、以 mBPOCP 作为蓝色磷光主体材料制备器件 5：

[0075] IT0 玻璃相继在清洗剂和去离子水中以超声波清洗 30 分钟。然后真空干燥 2 小时 (105℃)，再将 IT0 玻璃放入等离子反应器中进行 1 分钟的 CF_x 等离子处理，传送到真空室内制备有机膜和金属电极。通过真空蒸镀的方法将 mBPOCP 作为主体材料制备成器件。本实验器件 5 结构为：

[0076] IT0/MoO₃(10nm)/NPB(70nm)/mCP(5nm)/mBPOCP-FIrpic(20nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al。

[0077] 6、以 pBPOCP 作为蓝色磷光主体材料制备器件 6：

[0078] IT0 玻璃相继在清洗剂和去离子水中以超声波清洗 30 分钟。然后真空干燥 2 小时 (105℃)，再将 IT0 玻璃放入等离子反应器中进行 1 分钟的 CF_x 等离子处理，传送到真

空室内制备有机膜和金属电极。通过真空蒸镀的方法将 pBPOCP 作为主体材料制备成器件。本实验器件 6 结构为：

[0079] ITO/MoO₃(10nm)/NPB(70nm)/mCP(5nm)/pBPOCP-FIrpic(20nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al。

[0080] 所制得的器件的电流—电压—亮度曲线以及电致发光光谱是由带过校正的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统 (Keithley 2400) 测得,所有测量均在室温大气中完成。其中, mBPOCP 与 pBPOCP 的荧光紫外光谱图如图 3 所示。所制得器件 2 和 3 的电致发光光谱图如图 4 所示。所制得器件 2 的电致发光效率曲线图如图 5 所示,与文献 (Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 120, 8224.) 相比,器件 2 效率较高,且当其发光亮度从 10 cd/m²增加到 1000 cd/m²时,效率滚降小于 2.4%,见图 5。

[0081] 综上所述,本发明中将具有特殊共轭结构的苯并 [b] 磷吡咯基与咔唑通过苯环连接起来,很好地提高主体化合物的三重态能级,同时调整主体化合物的空穴、电子迁移速率,从而更有益于发光层的电子与空穴传输平衡,提高器件效率,减少器件效率在高亮度下的滚降。而且苯并 [b] 磷吡咯基以及咔唑基均具有相对较强的刚性结构,从而进一步提高主体化合物的玻璃化转换温度,提高器件的稳定性,同时获得高效的电致发光性能。所述苯并 [b] 磷吡咯与咔唑类主体化合物的玻璃化温度均在 100℃ 以上,远远大于 CBP 62℃,更有利于长寿命器件的制备。

[0082] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

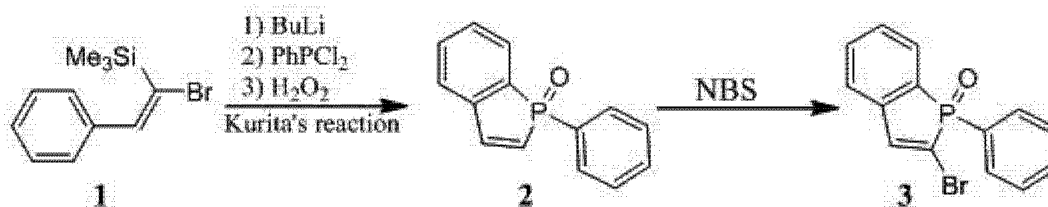


图 1

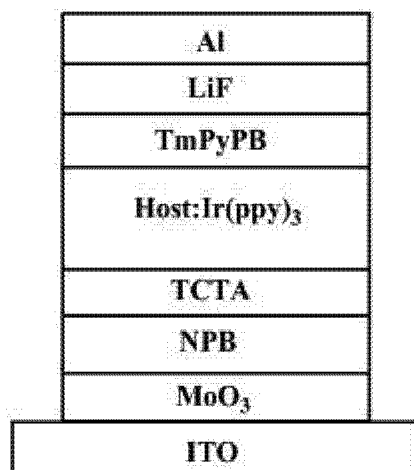


图 2

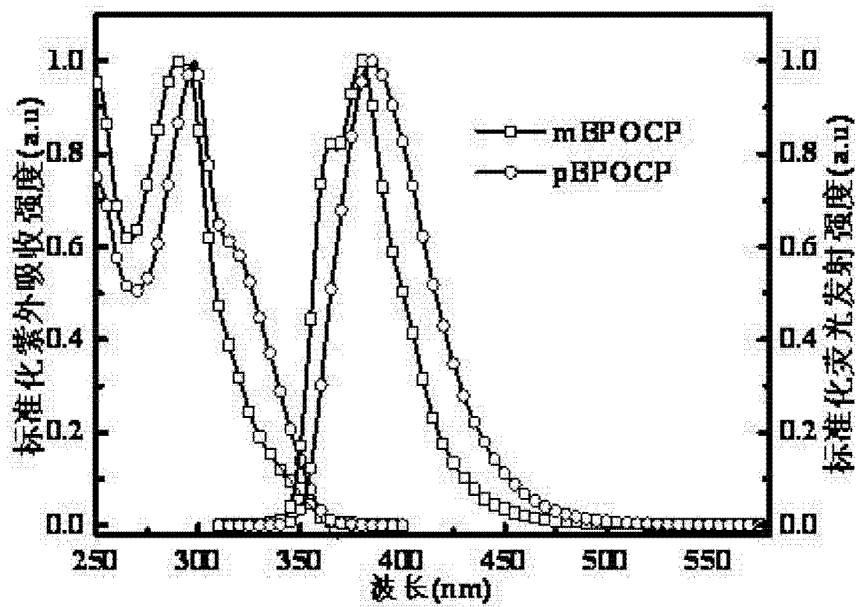


图 3

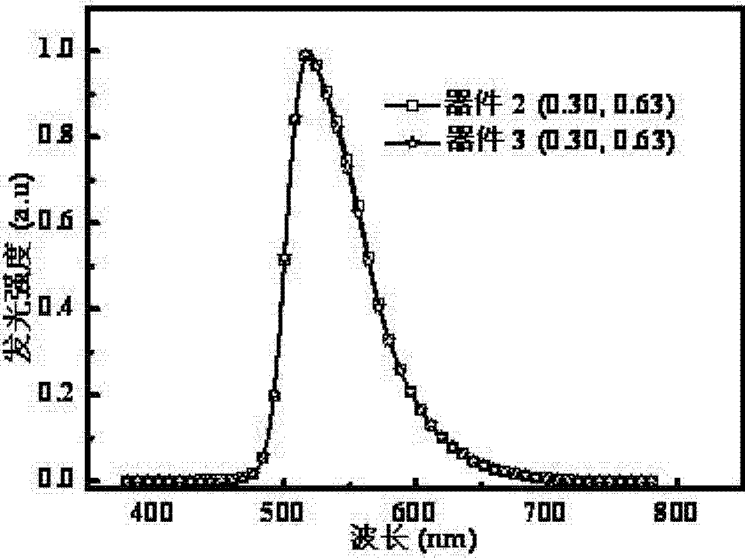


图 4

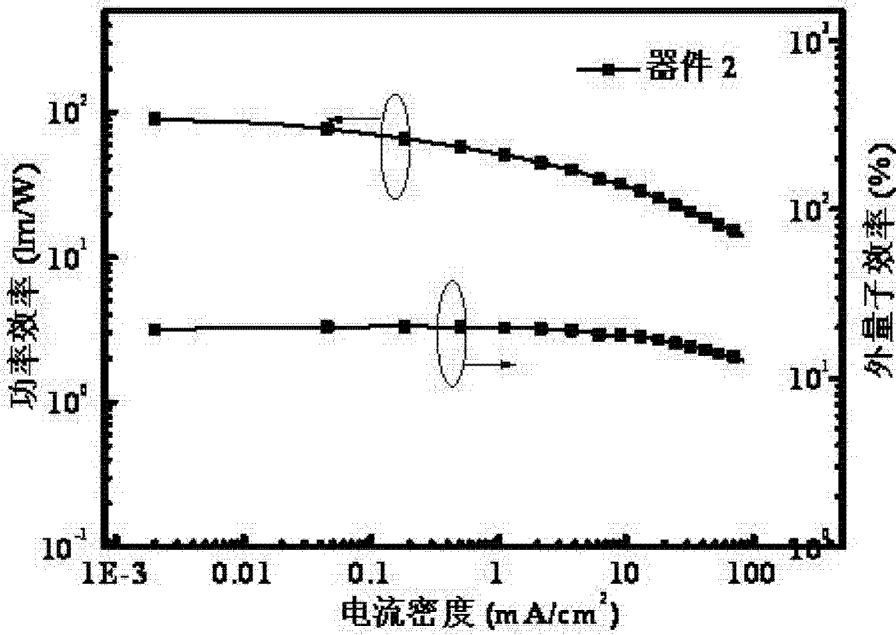


图 5

专利名称(译)	双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及电致发光器件		
公开(公告)号	CN103525399B	公开(公告)日	2015-10-21
申请号	CN201310106733.9	申请日	2013-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	TCL集团股份有限公司		
[标]发明人	黄宏 申智渊 付东		
发明人	黄宏 申智渊 付东		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/6568 H01L51/54		
代理人(译)	杨宏		
其他公开文献	CN103525399A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种双极性磷光主体化合物、制备方法和应用及电致发光器件，所述双极性磷光主体化合物是苯并[b]磷吡咯与咪唑类主体化合物，所述苯并[b]磷吡咯与咪唑类主体化合物是由苯环将苯并[b]磷吡咯基团与咪唑基团连接组成，其结构通式为；其中，所述苯并[b]磷吡咯基团连接在所述苯环的o-位、m-位或p-位上。本发明中将具有特殊共轭结构的苯并[b]磷吡咯基与咪唑通过苯环连接起来，由于两者分别具有相对较好的电子、空穴迁移速率，可以很好地提高主体化合物的三重态能级，同时调整主体化合物的空穴、电子迁移速率，从而更有益于发光层的电子与空穴传输平衡，提高器件效率，减少器件效率在高亮度下的滚降。

