



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102911658 A

(43) 申请公布日 2013.02.06

(21) 申请号 201210431680.3

(22) 申请日 2012.11.02

(71) 申请人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府
路 74 号

(72) 发明人 许辉 于东慧

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 韩末洙

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C07F 9/572 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

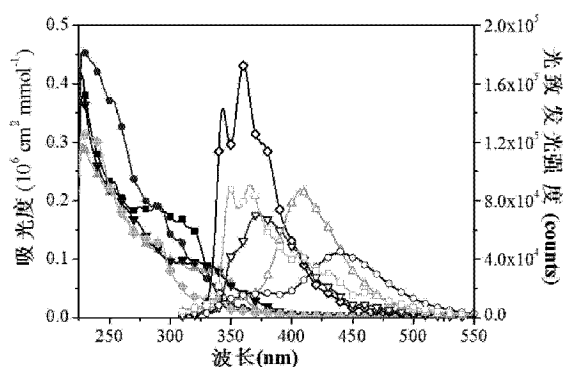
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

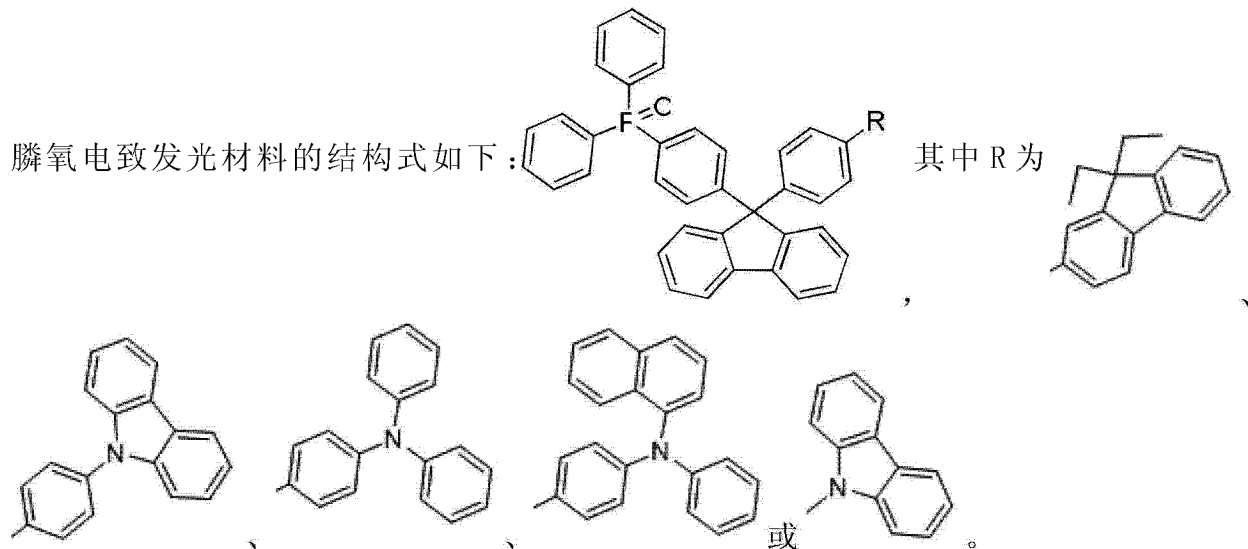
9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料及其制备方法

(57) 摘要

9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料及其制备方法,它涉及一种发光材料及其制备方法。本发明为了解决现有电致发光材料导致蓝光磷光器件的外量子效率低的技术问题。本发明方法如下:一、制备溴代中间体;二、向溴代中间体中滴加正丁基锂,然后降温滴加二苯基氯化膦反应,然后在室温下反应,萃取,干燥,然后用二氯甲烷溶解后加入双氧水氧化,萃取,干燥,柱层析,即得。本发明制备的电致发光材料作为荧光体材料,成功实现了高效深蓝光发射;作为蓝光磷光主体材料,成功实现高的三线态能级 (3.01eV) 和稳定的功率效率 (35.61m/W)。



1. 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料, 其特征在于 9 位功能化茚基芳香单



2. 权利要求 1 所述 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法, 其特征在于 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行:

一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)茚、0.005-0.045mmol 四(三苯基膦)钼和 0.01-0.5mmol 四丁基溴化铵在氩气保护、避光的条件下加入到 3-10mL 四氢呋喃中溶解, 加入 0.5-3ml 浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液, 再将 0.1-2mmol 硼酸酯溶于 5ml 四氢呋喃后加入, 然后在 80-90°C 反应 8-32h, 用饱和氯化铵溶液萃取, 干燥, 柱层析, 得到溴代中间体;

二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚或者四氢呋喃中, 在 -78 ~ 0°C 的条件下滴加 1-2mmol 正丁基锂, 反应 1 ~ 2 小时, 然后降温至 -78 ~ 0°C 滴加 1-3mmol 的二苯基氯化膦, 反应 1-3 小时, 然后在室温下反应 6 小时, 萃取, 干燥, 然后用二氯甲烷溶解后加入 1-5mmol 双氧水氧化, 萃取, 干燥, 柱层析, 即得 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料。

3. 根据权利要求 2 所述 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法, 其特征在于步骤一所述的硼酸酯为二乙基茚硼酸酯、苯基呋唑硼酸酯、三苯胺硼酸酯或萘基苯基胺硼酸酯。

4. 权利要求 1 所述 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法, 其特征在于 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行:

一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)茚、0.2-3mmol 的碳酸钾、0.1-5mmol 的呋唑、0.05-0.1mmol 的碘化亚铜和 0.001-0.01mmol 的 18-冠-6 醚溶于 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮中, 在氮气保护、90-200°C 的条件下反应 12-50h, 萃取, 干燥, 柱层析, 得到溴代中间体;

二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚或者四氢呋喃中, 在 -78 ~ 0°C 的条件下滴加 1-2mmol 正丁基锂, 反应 1 ~ 2 小时, 然后降温至 -78 ~ 0°C 滴加 1-3mmol 的二苯基氯化膦, 反应 1-3 小时, 再在室温下反应 6 小时, 萃取, 干燥, 用二氯甲烷溶解然后加入 1-5mmol 双氧水氧化, 萃取, 干燥, 柱层析, 即得 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料。

9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件在数字终端显示和固态平板发光等领域具有巨大的应用前景，自问世以来，得到了广泛关注。其中，低压驱动、高效稳定的蓝光器件是研究的热点和难点。关键的科学问题是：如何在不影响发色团固有优良性能的前提下，对其进行载流子传输性能的调控，构建高效蓝光功能材料。

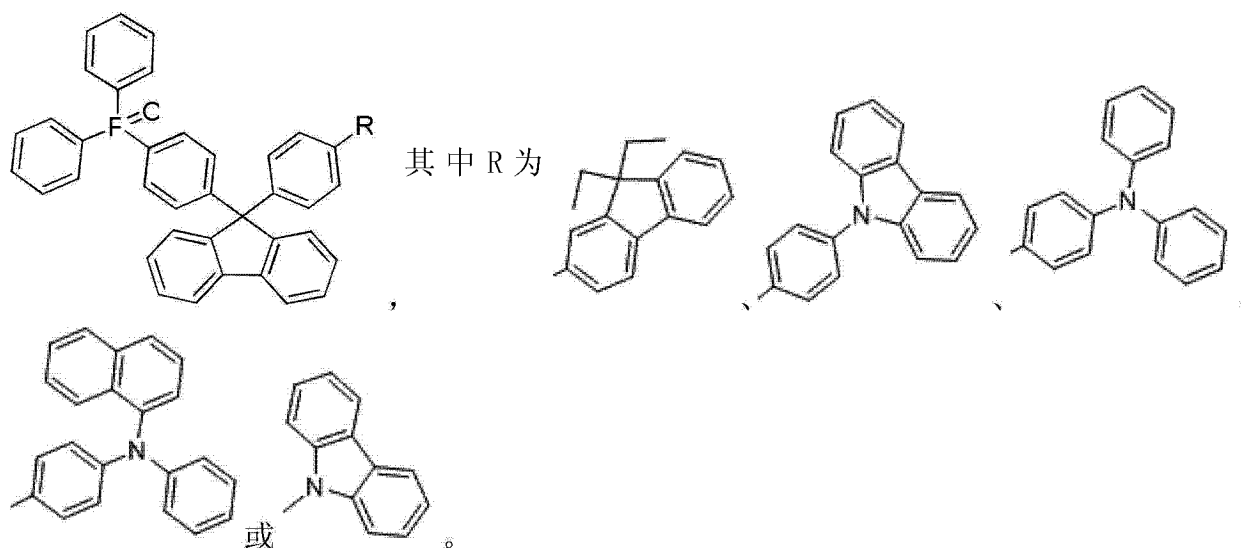
[0003] 芳香烃及芳胺类官能团弱的电子注入传输性能，硅类官能团严重的电惰性，并不利于获得平衡的载流子性能。为了得到更为平衡的载流子性能，寻求合适的电子传输基团以构建 D-A 体系是有效的方法。然而，苯基苯并咪唑等缺电子基团的引入仍然没有得到载流子平衡的高效蓝光材料。而过于复杂的官能团修饰往往导致发射红移，三线态能级下降。目前，苄基蓝光磷光器件的外量子效率一般 2% 左右，作为主体的磷光器件外量子效率一般在 10% 左右，高效深蓝光发射材料和器件更为少见。如何选取电子和空穴传输基团，并合理构建是实现高效蓝光功能材料的有效途径。

[0004] 芳香膦氧化物独特的电活性打断共轭结构特点，使之受到了高度关注，并已成为构筑新型有机电致蓝光主体材料的重要研究手段之一。

发明内容

[0005] 本发明为了解决现有电致发光材料导致蓝光器件的外量子效率低的技术问题，提供了一种 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料及其制备方法。

[0006] 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料的结构式如下：



[0007] 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行：

[0008] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)苄、0.005-0.045mmol 四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 和 0.01-0.5mmol 四丁基溴化铵 (TBAB) 在氩气保护、避光的条件下加入到

3-10mL 四氢呋喃中溶解,加入 0.5-3ml 浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液,再将 0.1-2mmol 硼酸酯溶于 5ml 四氢呋喃后加入,然后在 80-90℃ 反应 8-32h,用饱和氯化铵溶液萃取,干燥,柱层析,得到溴代中间体;

[0009] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚或者四氢呋喃中,在 -78 ~ 0℃ 的条件下滴加 1-2mmol 正丁基锂,反应 1 ~ 2 小时,然后降温至 -78 ~ 0℃ 滴加 1-3mmol 的二苯基氯化膦,反应 1-3 小时,然后在室温下反应 6 小时,萃取,干燥,然后用二氯甲烷溶解后加入 1-5mmol 双氧水氧化,萃取,干燥,柱层析,即得 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料。

[0010] 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行:

[0011] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)苧、0.2-3mmol 的碳酸钾、0.1-5mmol 的咪唑、0.05-0.1mmol 的碘化亚铜和 0.001-0.01mmol 的 18-冠-6 醚溶于 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮中,在氮气保护、90-200℃ 的条件下反应 12-50h,萃取,干燥,柱层析,得到溴代中间体;

[0012] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚或者四氢呋喃中,在 -78 ~ 0℃ 的条件下滴加 1-2mmol 正丁基锂,反应 1 ~ 2 小时,然后降温至 -78 ~ 0℃ 滴加 1-3mmol 的二苯基氯化膦,反应 1-3 小时,再在室温下反应 6 小时,萃取,干燥,用二氯甲烷溶解然后加入 1-5mmol 双氧水氧化,萃取,干燥,柱层析,即得 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料。

[0013] 本发明以芳香单膦氧苯基苧为核,以空穴传输基团 9 位修饰,成一类具有双极特性的苧基芳香单膦氧光电材料。通过与苧 9 位的 C 相连的苯,将具有空穴注入和传输性能官能团间接引入到芳香单膦氧苯基苧核中,构建具有双极载流子传输性能的三元高效电致蓝光功能材料。间接连接的构建方式有效地阻断各发色团间的相互作用,使各官能团的优良性能都得以保持。同时其更为平衡的载流子注入和传输性能,有效抑制浓度淬灭和三线态-三线态湮灭。作为荧光体材料,成功实现了高效深蓝光发射;作为蓝光磷光主体材料,成功实现高的三线态能级 (3.01eV) 和稳定的功率效率 (35.6lm/W)。

附图说明

[0014] 图 1 是实验一至实验五制备的 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料的紫外吸收、发射光谱图,图中 ■ 代表实验一制备的 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料的紫外吸收、发射光谱图,● 代表实验二制备的 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料的紫外吸收、发射光谱图,▲ 代表实验三制备的 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料的紫外吸收、发射光谱图,▼ 代表实验四制备的 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料的紫外吸收、发射光谱图,◆ 代表实验五制备的 9 位功能化苧基芳香单膦氧电致发光材料的紫外吸收、发射光谱图;

[0015] 图 2 是用实验三所得电致发光材料制备的蓝光磷光器件、用实验五所得电致发光材料制备的蓝光磷光器件,图中 □ 代表用实验三所得电致发光材料制备的蓝光磷光器件的电流密度-功率效率图,○ 代表用实验五所得电致发光材料制备的蓝光磷光器件的电流密度-功率效率图;

[0016] 图 3 是实验一所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件、实验四所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件、实验三所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件的 CIE 图,图中 ■ 代表实验一所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件的 CIE 图,● 代表实验四所得电致发光材

料制备的蓝光荧光器件的 CIE 图, □代表实验三所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件的 CIE 图;

[0017] 图 4 是实验一所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件电致发光光谱图, 图中■代表电压为 5V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ●代表电压为 6V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ▲代表电压为 7V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ▼代表电压为 8V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ◆代表电压为 9V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, —◄代表电压为 10V 蓝光荧光器件电致发光光谱图;

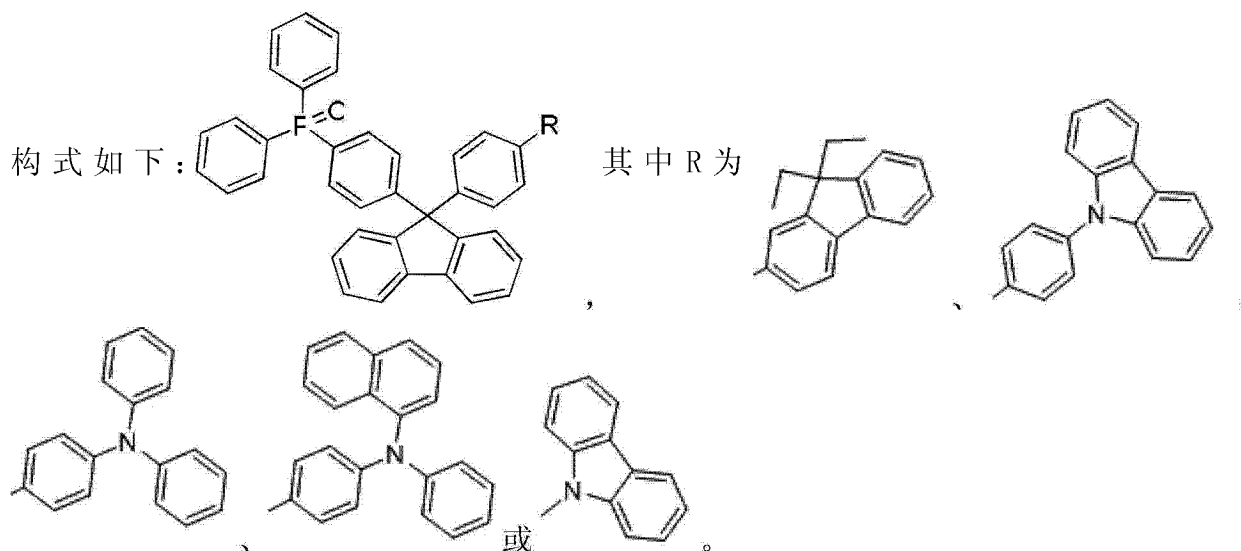
[0018] 图 5 是实验四所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件电致发光光谱图, 图中■代表电压为 5V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ●代表电压为 6V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ▲代表电压为 7V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ▼代表电压为 8V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ◆代表电压为 9V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, —◄代表电压为 10V 蓝光荧光器件电致发光光谱图;

[0019] 图 6 是实验三所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件电致发光光谱图, 图中■代表电压为 5V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ●代表电压为 6V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ▲代表电压为 7V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ▼代表电压为 8V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, ◆代表电压为 9V 蓝光荧光器件电致发光光谱图, —◄代表电压为 10V 蓝光荧光器件电致发光光谱图。

具体实施方式

[0020] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式, 还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0021] 具体实施方式一: 本实施方式 9 位功能化芴基芳香单膦氧电致发光材料的结



[0022] 具体实施方式二: 本实施方式 9 位功能化芴基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行:

[0023] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)芴、0.005-0.045mmol 四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 和 0.01-0.5mmol 四丁基溴化铵 (TBAB) 在氩气保护、避光的条件下加入到 3-10mL 四氢呋喃中溶解, 加入 0.5-3mL 浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液, 再将 0.1-2mmol 硼酸酯

溶于 5ml 四氢呋喃后加入,然后在 80-90℃ 反应 8-32h,用饱和氯化铵溶液萃取,干燥,柱层析,得到溴代中间体;

[0024] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚或者四氢呋喃中,在 $-78 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的条件下滴加 1-2mmol 正丁基锂,反应 1 ~ 2 小时,然后降温至 $-78 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 滴加 1-3mmol 的二苯基氯化膦,反应 1-3 小时,然后在室温下反应 6 小时,萃取,干燥,然后用二氯甲烷溶解后加入 1-5mmol 双氧水氧化,萃取,干燥,柱层析,即得 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料。

[0025] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式二不同的是步骤一中所述的硼酸酯为二乙基苄硼酸酯、苯基吡唑硼酸酯、三苯胺硼酸酯或萘基苯基胺硼酸酯。其它与具体实施方式二相同。

[0026] 具体实施方式四：本实施方式 9 位功能化茈基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行：

[0027] 一、将 9,9-二-(二对溴苯基)芴、0.2-3mmol 的碳酸钾、0.1-5mmol 的唑啉、0.05-0.1mmol 的碘化亚铜和 0.001-0.01mmol 的 18-冠-6 醚溶于 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮中,在氮气保护、90-200℃的条件下反应 12-50h,萃取,干燥,柱层析,得到溴代中间体;

[0028] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚或者四氢呋喃中，在 $-78 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的条件下滴加 1-2mmol 正丁基锂，反应 1 ~ 2 小时，然后降温至 $-78 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 滴加 1-3mmol 的二苯基氯化膦，反应 1-3 小时，再在室温下反应 6 小时，萃取，干燥，用二氯甲烷溶解然后加入 1-5mmol 双氧水氧化，萃取，干燥，柱层析，即得 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料。

[0029] 采用下述实验验证本发明效果：

[0030] 实验一：

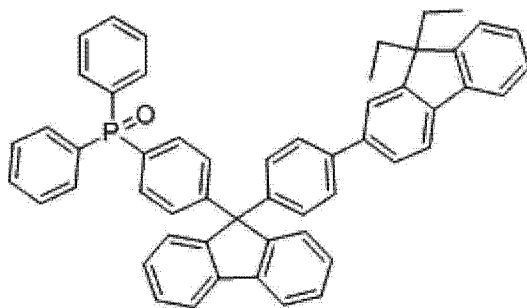
[0031] 9 位功能化芴基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行：

[0032] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)芴、0.0125mmol 四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 和 0.0125mmol 四丁基溴化铵 (TBAB) 在氩气保护、避光的条件下加入到 10mL 四氢呋喃中溶解,加入 0.75ml 浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液,再将 0.5mmol 二乙基芴硼酸酯溶于 5ml 四氢呋喃后加入,然后在 85℃ 反应 10h,用饱和氯化铵溶液萃取,干燥,柱层析,得到溴代中间体(白色固体 0.2231g,产率:69%);

[0033] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚中,在 -78℃ 的条件下滴加 1.6mmol 正丁基锂,反应 2 小时,然后降温至 -78℃ 滴加 2.4mmol 的二苯基氯化膦,反应 1 小时,然后在室温下反应 6 小时,萃取,干燥,然后用二氯甲烷溶解后加入 1mmol 双氧水氧化,萃取,干燥,柱层析,即得 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料 (9-二苯基膦氧苄基-9-二乙基苄基苯基苄基) (固体产品 0.6281g,产率 85%)。

[0034] 所得 9-二苯基膦氧苯基-9-二乙基苄基苯基苄的结构式如下：

[0035]



[0036] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : 7.787 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.723-7.634 (m, 6H), 7.540-7.230 (m, 25H), 2.060-1.993 (m, 4H), 0.321 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 6H)

[0037] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-二乙基芴基苯基芴制备的蓝光荧光器件由以下结果组成：

[0038] 由第一层导电层和第二层导电层组成，第一层导电层为阳极，第二层导电层为阴极。

[0039] 其中第一层导电层上依次为空穴注入层、空穴传输层、空穴传输 / 电子阻挡层、发光层、电子传输 / 激子阻挡层。

[0040] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-二乙基芴基苯基芴制备蓝光荧光器件的方法如下：

[0041] 一、通过真空蒸镀在玻璃上得到氧化铟锡 (ITO) 厚度为 10nm 的第一层导电层，然后通过真空蒸镀在第一层导电层上得到 MoO_3 厚度为 5nm 的空穴注入层、NPB (N, N'-双-(3-萘基)-N, N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺) 厚度为 50nm 的空穴传输层、4,4', 4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 厚度为 5nm 的空穴传输 / 电子阻挡层、厚度为 20nm 的发光层、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 (TPBI) 厚度为 10 ~ 80nm 的电子传输 / 激子阻挡层，所述的发光层材料由 9-二苯基膦氧苯基-9-二乙基芴基苯基芴组成；

[0042] 二、在电子传输 / 激子阻挡层表面镀上一层厚度为 1nm 电子注入层 LiF 后，再蒸镀铝，即得蓝光荧光器件。

[0043] 实验二：

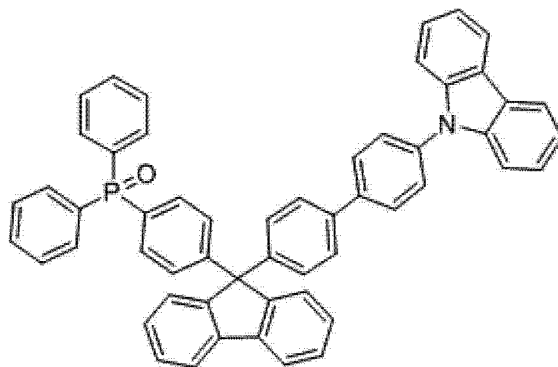
[0044] 9 位功能化芴基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行：

[0045] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)芴、0.0125mmol 四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 和 0.0125mmol 四丁基溴化铵 (TBAB) 在氩气保护、避光的条件下加入到 10mL 四氢呋喃中溶解，加入 0.75ml 浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液，再将 0.5mmol 苯基咔唑硼酸酯溶于 5ml 四氢呋喃后加入，然后在 85℃ 反应 10h，用饱和氯化铵溶液萃取，干燥，柱层析，得到溴代中间体 (白色固体 0.2139g, 产率 :67%)；

[0046] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚中，在 -78℃ 的条件下滴加 1.6mmol 正丁基锂，反应 2 小时，然后降温至 -78℃ 滴加 2.4mmol 的二苯基氯化膦，反应 1 小时，然后在室温下反应 6 小时，萃取，干燥，然后用二氯甲烷溶解后加入 1mmol 双氧水氧化，萃取，干燥，柱层析，即得 9 位功能化芴基芳香单膦氧电致发光材料 (9-二苯基膦氧苯基-9-苯基咔唑基苯基芴) (固体产品 0.6612g, 产率 :87%)。

[0047] 所得 9-二苯基膦氧苯基-9-苯基咔唑基苯基芴的结构式如下：

[0048]



[0049] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 8.143 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.803 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.739 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), 7.694-7.646 (m, 4H), 7.596 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), 7.557-7.508 (m, 6H), 7.465-7.267 (m, 20H)

[0050] 实验三：

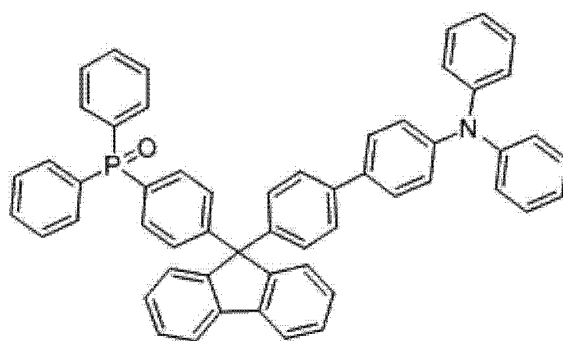
[0051] 9位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行：

[0052] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)茚、0.0125mmol 四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 和 0.0125mmol 四丁基溴化铵 (TBAB) 在氩气保护、避光的条件下加入到 10mL 四氢呋喃中溶解, 加入 0.75ml 浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液, 再将 0.5mmol 三苯胺硼酸酯溶于 5ml 四氢呋喃后加入, 然后在 85℃ 反应 10h, 用饱和氯化铵溶液萃取, 干燥, 柱层析, 得到溴代中间体 (黄绿色固体 0.2082g, 产率 : 65%) ;

[0053] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚中, 在 -78℃ 的条件下滴加 1.6mmol 正丁基锂, 反应 2 小时, 然后降温至 -78℃ 滴加 2.4mmol 的二苯基氯化膦, 反应 1 小时, 然后在室温下反应 6 小时, 萃取, 干燥, 然后用二氯甲烷溶解后加入 1mmol 双氧水氧化, 萃取, 干燥, 柱层析, 即得 9 位功能化茚基芳香单膦氧电致发光材料 (9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基茚) (固体产品 0.6476g, 产率 85%)。

[0054] 所得 9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基茚的结构式如下：

[0055]



[0056] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 7.777 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.678-7.627 (m, 4H), 7.537-7.361 (m, 17H), 7.339-7.228 (m, 7H), 7.193 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), 7.094 (t, $J = 8.6\text{Hz}$, 6H), 7.014 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H)

[0057] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基茚制备的蓝光磷光器件由以下结果组成：

[0058] 由第一层导电层和第二层导电层组成, 第一层导电层为阳极, 第二层导电层为阴

极。

[0059] 其中第一层导电层上依次为空穴注入层、空穴传输层、空穴传输 / 电子阻挡层、发光层、电子传输 / 激子阻挡层。

[0060] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基芴制备蓝光磷光器件的方法如下：

[0061] 一、通过真空蒸镀在玻璃上得到氧化铟锡 (ITO) 厚度为 10nm 的第一层导电层，然后通过真空蒸镀在第一层导电层上得到 MoO_3 厚度为 5nm 的空穴注入层、NPB(N, N'-双-(3-萘基)-N, N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺) 厚度为 50nm 的空穴传输层, 4,4', 4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 厚度为 5nm 的空穴传输 / 电子阻挡层、厚度为 20nm 的发光层、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 (TPBI) 厚度为 10 ~ 80nm 的电子传输 / 激子阻挡层, 所述的发光层材料由 9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基芴和铱配合物组成, 其中铱配合物所占的质量百分含量为 15%；

[0062] 二、在电子传输 / 激子阻挡层表面镀上一层厚度为 1nm 电子注入层 LiF 后, 再蒸镀铝, 即得蓝光磷光器件。

[0063] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基芴制备的蓝光荧光器件由以下结果组成：

[0064] 由第一层导电层和第二层导电层组成, 第一层导电层为阳极, 第二层导电层为阴极。

[0065] 其中第一层导电层上依次为空穴注入层、空穴传输层、空穴传输 / 电子阻挡层、发光层、电子传输 / 激子阻挡层。

[0066] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基芴制备蓝光荧光器件的方法如下：

[0067] 一、通过真空蒸镀在玻璃上得到氧化铟锡 (ITO) 厚度为 10nm 的第一层导电层, 然后通过真空蒸镀在第一层导电层上得到 MoO_3 厚度为 5nm 的空穴注入层、NPB(N, N'-双-(3-萘基)-N, N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺) 厚度为 50nm 的空穴传输层, 4,4', 4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 厚度为 5nm 的空穴传输 / 电子阻挡层、厚度为 20nm 的发光层、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 (TPBI) 厚度为 10 ~ 80nm 的电子传输 / 激子阻挡层, 所述的发光层材料由 9-二苯基膦氧苯基-9-三苯胺基苯基芴组成；

[0068] 二、在电子传输 / 激子阻挡层表面镀上一层厚度为 1nm 电子注入层 LiF 后, 再蒸镀铝, 即得蓝光荧光器件。

[0069] 实验四：

[0070] 9 位功能化芴基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行：

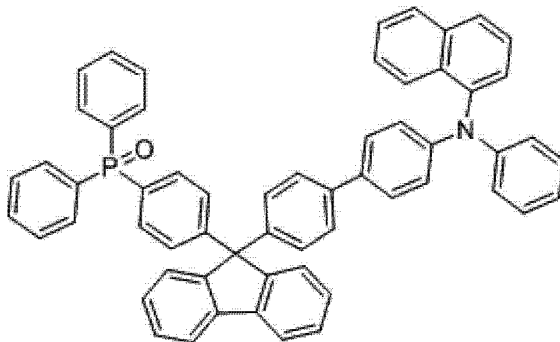
[0071] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)芴、0.0125mmol 四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 和 0.0125mmol 四丁基溴化铵 (TBAB) 在氩气保护、避光的条件下加入到 10mL 四氢呋喃中溶解, 加入 0.75ml 浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液, 再将 0.5mmol 萘基苯基胺硼酸酯溶于 5ml 四氢呋喃后加入, 然后在 85℃ 反应 10h, 用饱和氯化铵溶液萃取, 干燥, 柱层析, 得到溴代中间体 (黄绿色固体 0.2245g, 产率 65%)；

[0072] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于无水乙醚中, 在 -78℃ 的条件下滴加 1.6mmol 正丁基锂, 反应 2 小时, 然后降温至 -78℃ 滴加 2.4mmol 的二苯基氯化膦, 反应 1 小时, 然后在室温下反应 6 小时, 萃取, 干燥, 然后用二氯甲烷溶解后加入 1mmol 双氧水氧化, 萃取, 干燥, 柱层

析,即得 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料 (9-二苄基膦氧苯基-9-萘基苯基胺基苯基苄)(固体产品 0.6902g,产率 85%)。

[0073] 所得 9-二苯基膦氧苯基-9-萘基苯基胺基苯基芴的结构式如下：

[0074]



[0075] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) : 7.924 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H), 7.875 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 7.767 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 3H), 7.674–7.626 (m, 4H), 7.530–7.272 (m, 24H), 7.215–7.157 (m, 4H), 7.061 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.013 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), 6.939 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H)

[0076] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-蔡基苯基胺基苯基芴制备的蓝光荧光器件由以下结果组成：

[0077] 由第一层导电层和第二层导电层组成,第一层导电层为阳极,第二层导电层为阴极。

[0078] 其中第一层导电层上依次为空穴注入层、空穴传输层、空穴传输 / 电子阻挡层、发光层、电子传输 / 激子阻挡层。

[0079] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-萘基苯基胺基苯基芴制备蓝光荧光器件的方法如下：

[0080] 一、通过真空蒸镀在玻璃上得到氧化铟锡 (ITO) 厚度为 10nm 的第一层导电层, 然后通过真空蒸镀在第一层导电层上得到 MoO_3 厚度为 5nm 的空穴注入层、NPB (N, N'-双-(3-萘基)-N, N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺) 厚度为 50nm 的空穴传输层, 4,4', 4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 厚度为 5nm 的空穴传输/电子阻挡层、厚度为 20nm 的发光层、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 (TPBI) 厚度为 10~80nm 的电子传输/激子阻挡层, 所述的发光层材料由 9-二苯基磷氧苯基-9-萘基苯基胺基苯基苄组成;

[0081] 二、在电子传输/激子阻挡层表面镀上一层厚度为 1nm 电子注入层 LiF 后,再蒸镀铝,即得蓝光荧光器件。

[0082] 实验五：

[0083] 9 位功能化芴基芳香单膦氧电致发光材料的制备方法按照以下步骤进行：

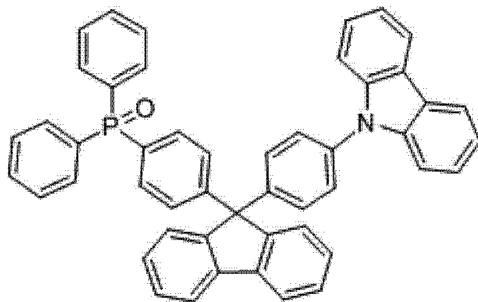
[0084] 一、将 1mmol 9,9-二-(二对溴苯基)芴、0.75mmol 的碳酸钾、0.5mmol 的吡啶、0.05mmol 的碘化亚铜和 0.005mmol 的 18-冠-6 醚溶于 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮中,在氮气保护、180℃的条件下反应 24h,萃取,干燥,柱层析,得到溴代中间体(白色固体 0.1547g,产率:55%);

[0085] 二、将 1mmol 溴代中间体溶于 10mL 四氢呋喃中,在 -78℃ 的条件下滴加 1.6mmol 正丁基锂,反应 2 小时,然后降温至 -78℃ 滴加 2.4mmol 的二苯基氯化膦,反应 1 小时,再在室温下反应 6 小时,萃取,干燥,用二氯甲烷溶解然后加入 1mmol 双氧水氧化,萃取,干燥,柱层

析,即得 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料 (9-二苯基膦氧苯基-9-咔唑基苯基苄) (白色固体产品 0.5744g,产率:84%)。

[0086] 9-二苯基膦氧苯基-9-咔唑基苯基苄的结构式如下:

[0087]



[0088] 8.114(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.819(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.696-7.646(m, 4H), 7.582-7.324(m, 25H), 7.278-7.239(m, 1H)

[0089] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-咔唑基苯基苄制备的蓝光磷光器件由以下结果组成:

[0090] 由第一层导电层和第二层导电层组成,第一层导电层为阳极,第二层导电层为阴极。

[0091] 其中第一层导电层上依次为空穴注入层、空穴传输层、空穴传输/电子阻挡层、发光层、电子传输/激子阻挡层。

[0092] 用 9-二苯基膦氧苯基-9-咔唑基苯基苄制备蓝光磷光器件的方法如下:

[0093] 一、通过真空蒸镀在玻璃上得到氧化铟锡 (ITO) 厚度为 10nm 的第一层导电层,然后通过真空蒸镀在第一层导电层上得到 MoO_3 厚度为 5nm 的空穴注入层、NPB(N, N'-双-(3-萘基)-N, N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺) 厚度为 50nm 的空穴传输层,4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA) 厚度为 5nm 的空穴传输/电子阻挡层、厚度为 20nm 的发光层、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 (TPBI) 厚度为 10~80nm 的电子传输/激子阻挡层,所述的发光层材料由 9-二苯基膦氧苯基-9-咔唑基苯基苄和铱配合物组成,其中铱配合物所占的质量百分含量为 15%;

[0094] 二、在电子传输/激子阻挡层表面镀上一层厚度为 1nm 电子注入层 LiF 后,再蒸镀铝,即得蓝光磷光器件。

[0095] 由图 1 看出实验 1、实验 5、实验 2 制备的 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料具有两个主荧光峰分别在 343nm,360nm;349nm,365nm 和 353nm,371nm;而实验 3 及实验四制备的 9 位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料仅有一个主荧光峰,分别在 407nm 和 435nm。

[0096] 由图 2 可知用实验三所得电致发光材料制备的蓝光磷光器件、用实验五所得电致发光材料制备的蓝光磷光器件、用实验一所得电致发光材料制备的蓝光磷光器件的电流密度-功率效率最大功率分别可达 26.5lm/W,35.6lm/W 和 34.3lm/W。

[0097] 由图 3-图 6 可知实验四所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件、实验三所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件的发射峰分别为 426nm 和 407nm,成功实现深蓝光发射。测定的 CIE 值分别为 (0.15,0.07) 和 (0.16,0.07),不仅符合 NTSC 标准,而且接近 EBU 标准。但实验一所得电致发光材料制备的蓝光荧光器件发射峰变宽且发生红移,导致器件较差的 CIE(0.15,0.12)。

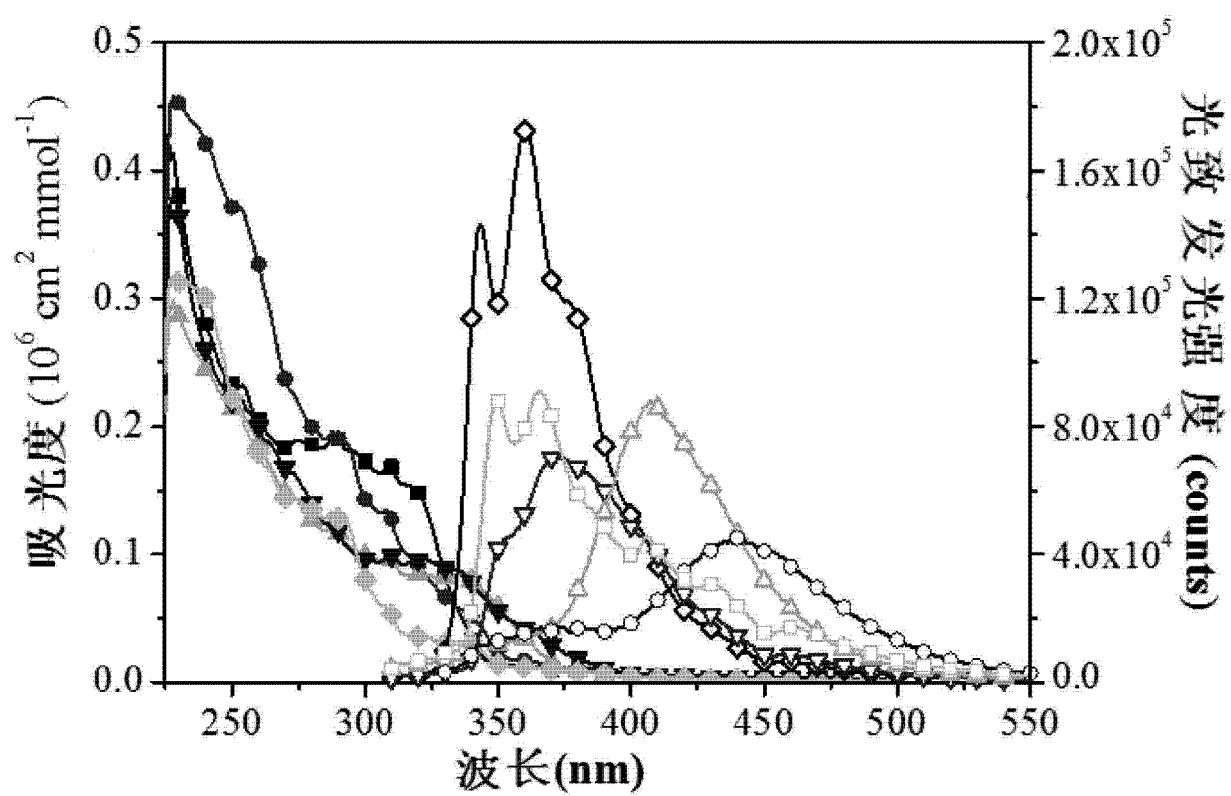


图 1

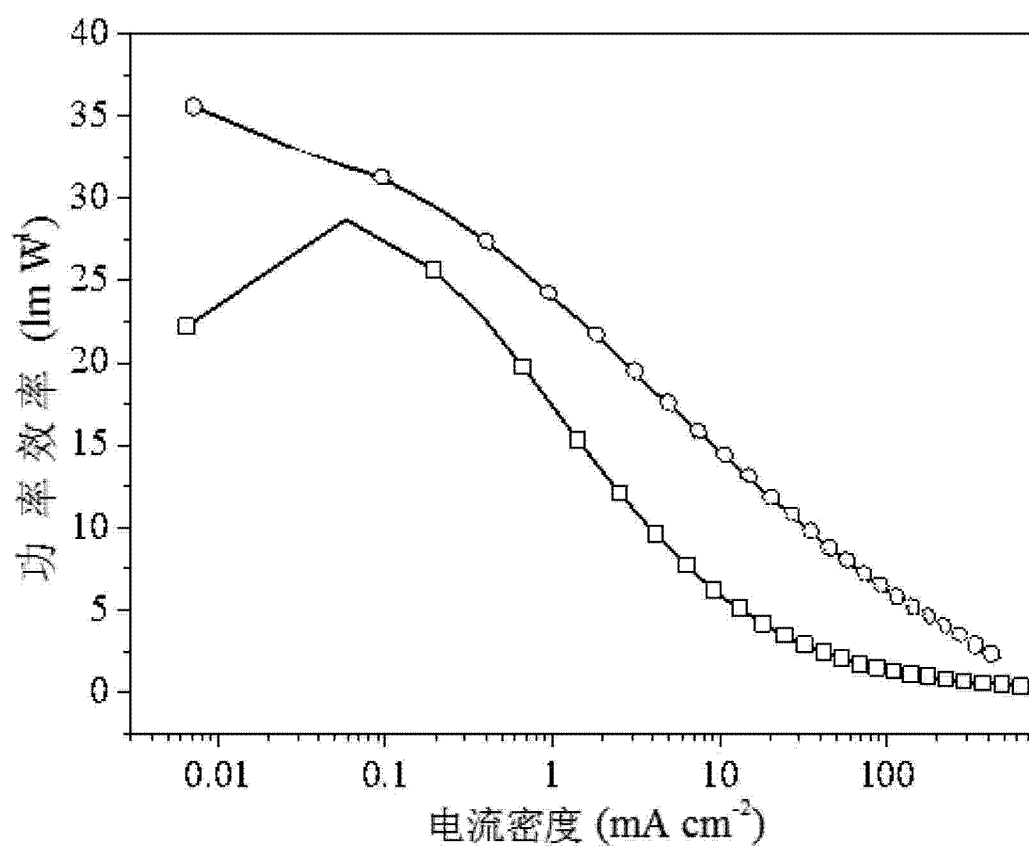


图 2

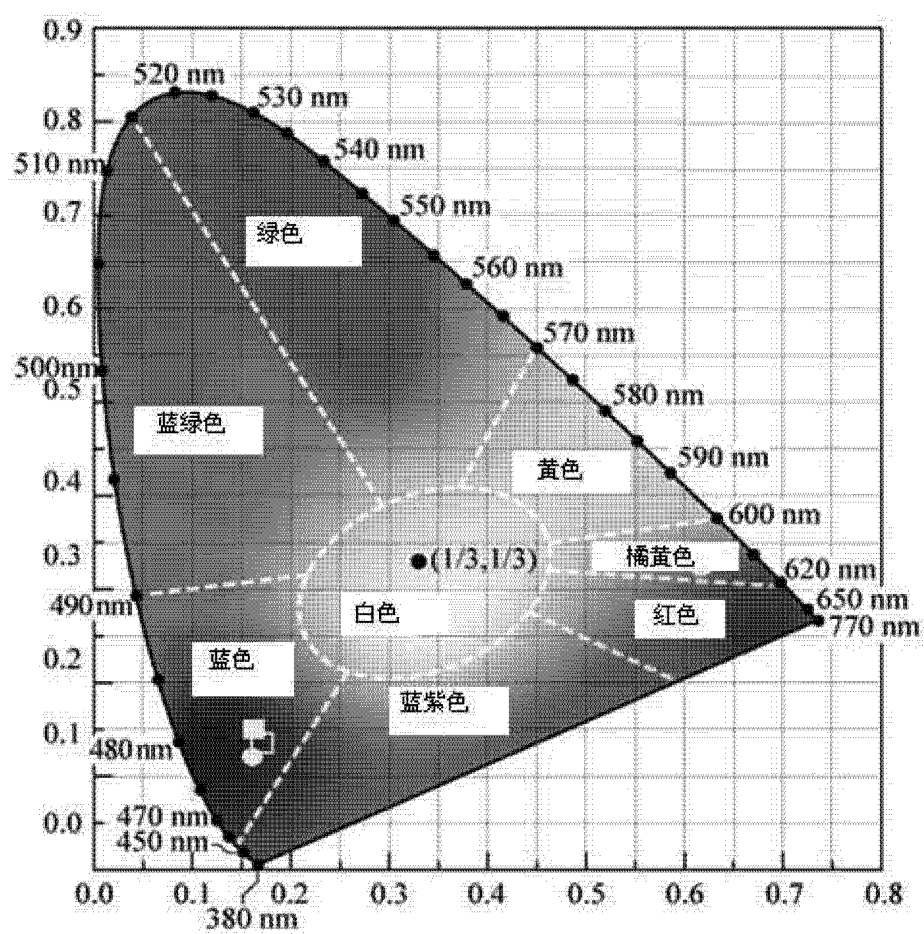


图 3

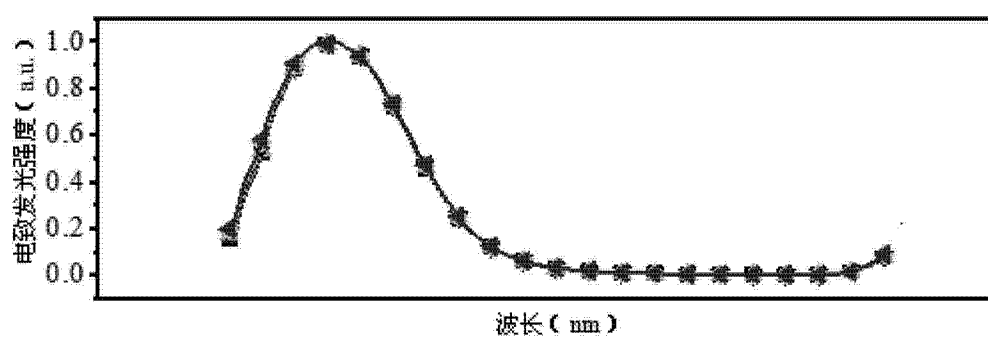


图 4

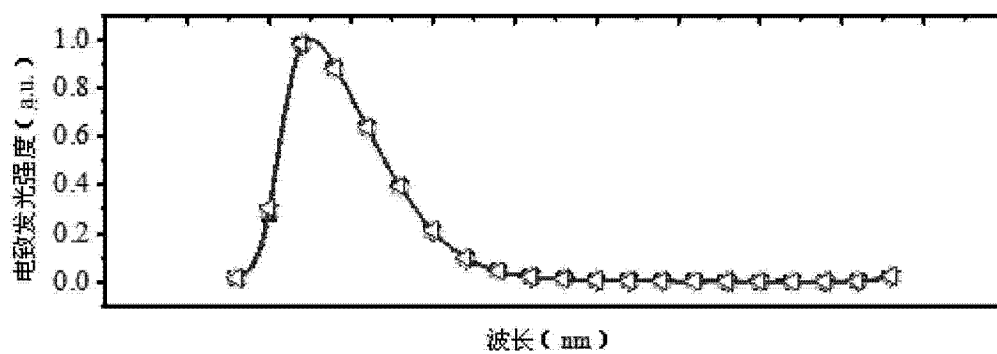


图 5

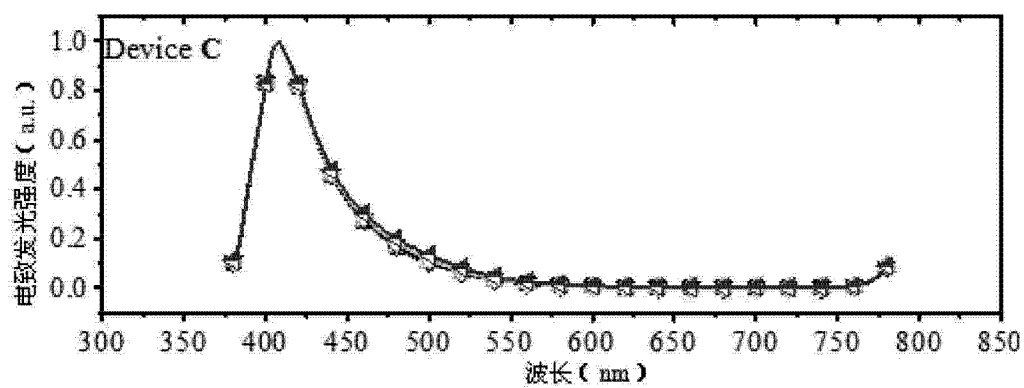


图 6

专利名称(译)	9位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102911658A	公开(公告)日	2013-02-06
申请号	CN201210431680.3	申请日	2012-11-02
[标]申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
[标]发明人	许辉 于东慧		
发明人	许辉 于东慧		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/53 C07F9/572 H01L51/54		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

9位功能化苄基芳香单膦氧电致发光材料及其制备方法，它涉及一种发光材料及其制备方法。本发明为了解决现有电致发光材料导致蓝光磷光器件的外量子效率低的技术问题。本发明方法如下：一、制备溴代中间体；二、向溴代中间体中滴加正丁基锂，然后降温滴加二苯基氯化膦反应，然后在室温下反应，萃取，干燥，然后用二氯甲烷溶解后加入双氧水氧化，萃取，干燥，柱层析，即得。本发明制备的电致发光材料作为荧光体材料，成功实现了高效深蓝光发射；作为蓝光磷光主体材料，成功实现高的三线态能级(3.01eV)和稳定的功率效率(35.6lm/W)。

