



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105602548 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201510975943. 0

(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 殷正凯

(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)

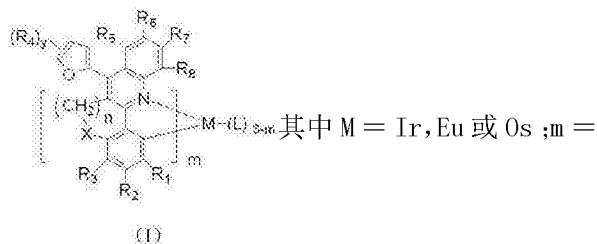
权利要求书5页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

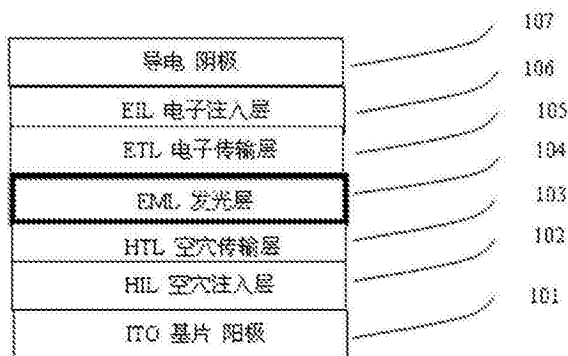
含呋喃的电致红色发光材料及其制备的有机
电致发光器件

(57) 摘要

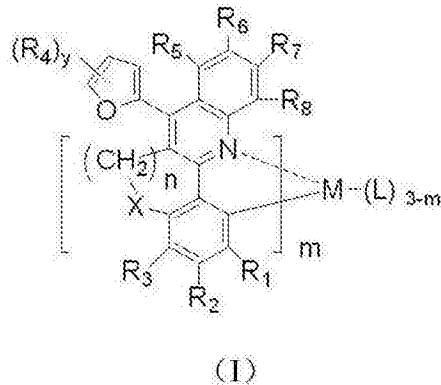
一种含呋喃的电致红色发光材料, 其特
征在于: 该发光材料具有如下式(I) 结构:



1-3; L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体;
R1~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, 烷基取代苯基, 噻吩基, 烷基取代噻吩
基, 呋喃基, 烷基取代呋喃基, 茆基, 烷基取代茆
基, 咪唑基, 烷基取代咪唑基; (R4)y 中 y = 1~3;
X = O, S, Se, Si, 其中 n = 0-7。

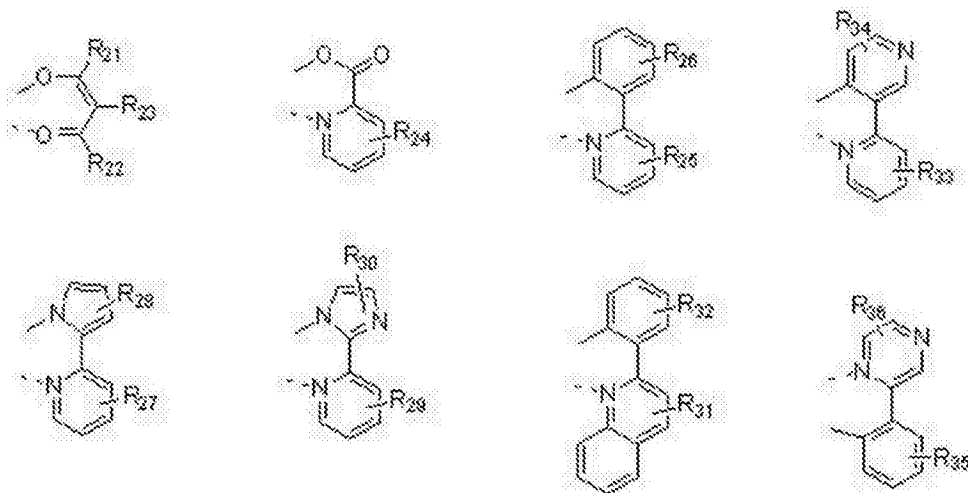


1. 一种含呋喃的电致红色发光材料,其特征在于:该发光材料具有如下式(I)结构:



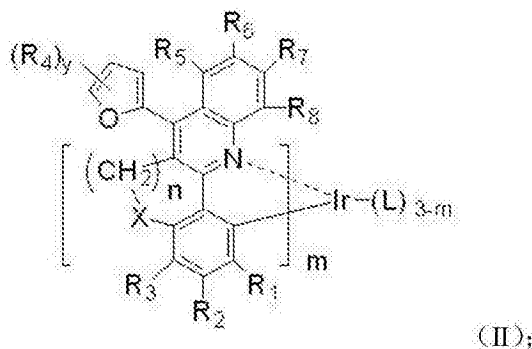
其中M=Ir, Eu或Os; m=1-3; L为含有C, N或C, O的二齿螯合辅助配体; R₁~R₈为H, D, F, 碳原子数小于12的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, -CN, -NO₂, 或是苯基, 烷基取代苯基, 噻吩基, 烷基取代噻吩基, 呋喃基, 烷基取代呋喃基, 苄基, 烷基取代苄基, 咪唑基, 烷基取代咪唑基; (R₄)_y中y=1~3; X=O, S, Se, Si, 其中n=0-7。

2. 根据权利要求1所述的含呋喃的电致红色发光材料, 其特征是: 所述的L具有如下之一所示的结构:



其中R₂₁-R₃₆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。

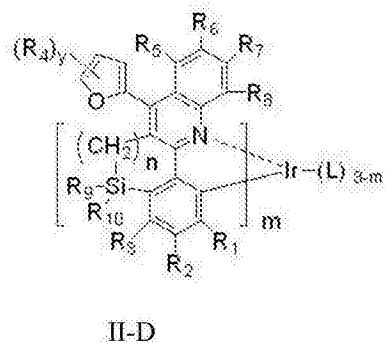
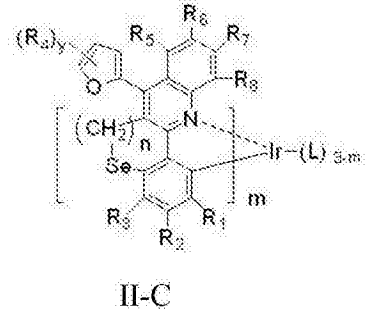
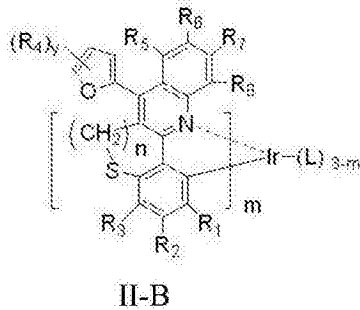
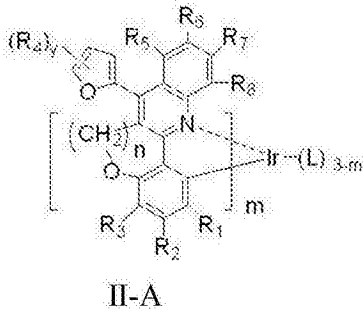
3. 根据权利要求1所述的含呋喃的电致红色发光材料, 其特征在于: 该发光材料具有如下式(II)的结构:



其中L为含有C, N或C, O的二齿螯合辅助配体; R₁~R₈为H, D, F, 碳原子数小于12的烷基、

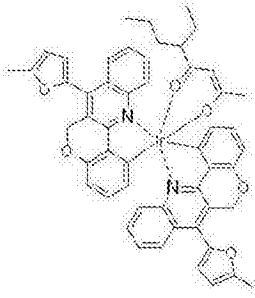
烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, -CN, -NO₂, 或是苯基, 烷基取代苯基, 噻吩基, 烷基取代噻吩基, 呋喃基, 烷基取代呋喃基, 苄基, 烷基取代苄基, 咪唑基, 烷基取代咪唑基; (R₄)_y中y=1~3; X=O, S, Se, Si, 其中n=0-7。

4. 根据权利要求3所述的含呋喃的电致红色发光材料, 其特征在于: 所述的式(II)具体如下各式结构:

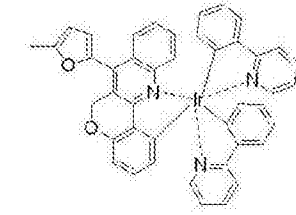


其中L为含有C, N或C, O的二齿螯合辅助配体; R₁~R₈为H, D, F, 碳原子数小于12的烷基、烷氧基、氟烷基、硅烷基、环烷基、环烷氧基, -CN, -NO₂, 或是苯基, 烷基取代苯基, 噻吩基, 烷基取代噻吩基, 呋喃基, 烷基取代呋喃基, 苄基, 烷基取代苄基, 咪唑基, 烷基取代咪唑基; (R₄)_y中y=1~3; 式II-D中的R₉, R₁₀为H, 碳原子数为1~12的烷基、烷氧基, 碳原子数为16的芳环、芳杂环。

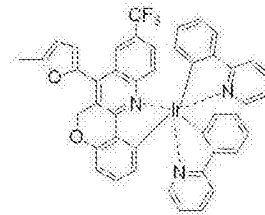
5. 根据权利要求4所述的含呋喃的电致红色发光材料, 其特征在于: 所述的式(II-A)的结构包括:



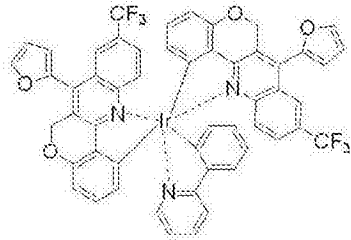
A1



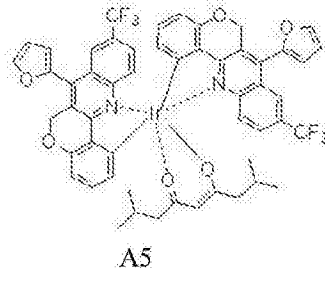
A2



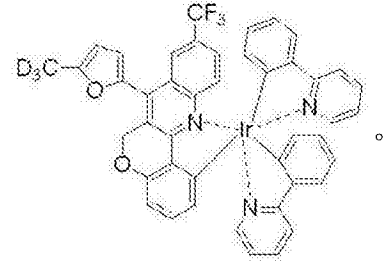
A3



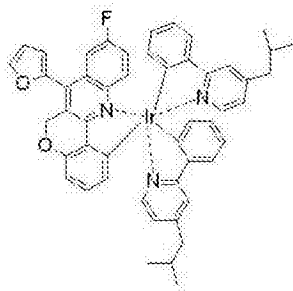
A4



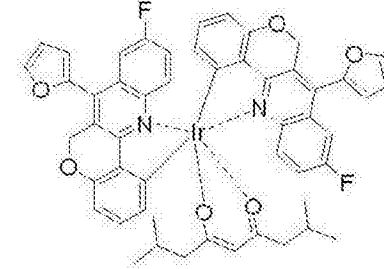
A5



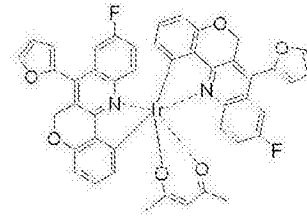
A6



A7

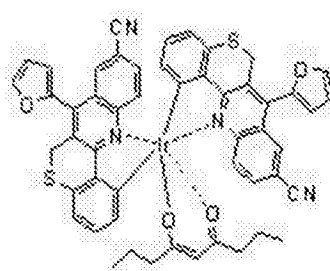


A8

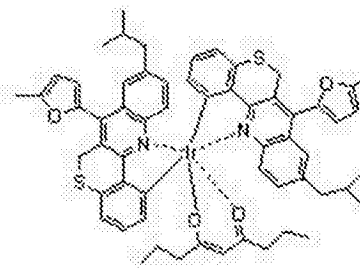


A9

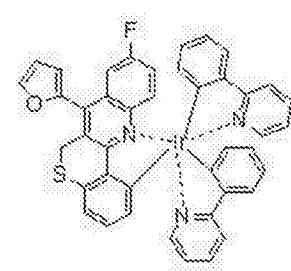
6. 根据权利要求4所述的含呋喃的电致红色发光材料,其特征为:式(II-B)结构包括:



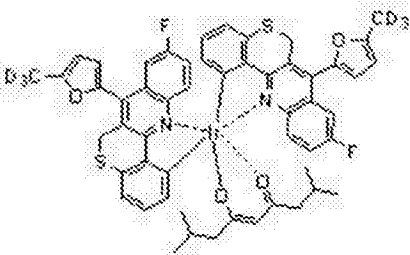
B1



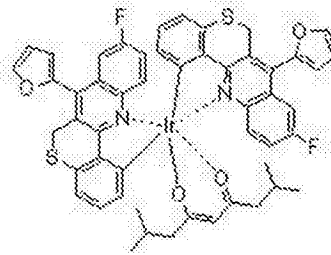
B2



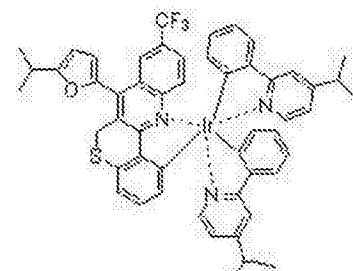
B3



B4



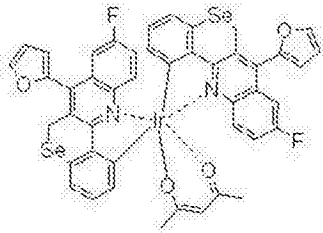
B5



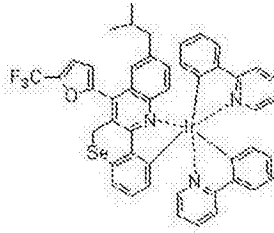
B6

。

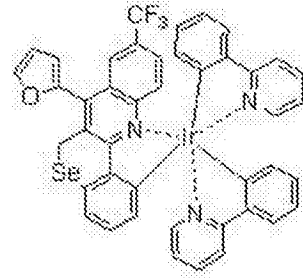
7. 根据权利要求4所述的含咪喃的电致红色发光材料,其特征在于:式(II-C)和式(II-D)的结构包括:



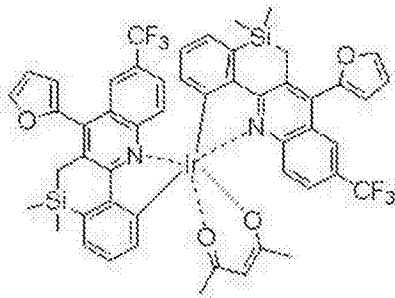
C1



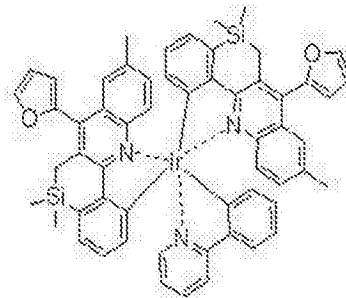
C2



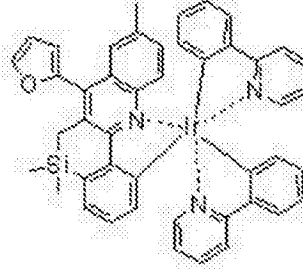
C3



D1



D2



D3

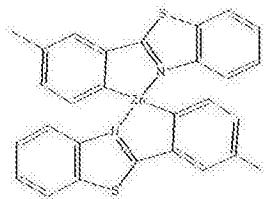
8. 一个有机电致发光器件,其特征在于:所述的有机发光器件包括:

(a)一个阳极;

(b)一个阴极;

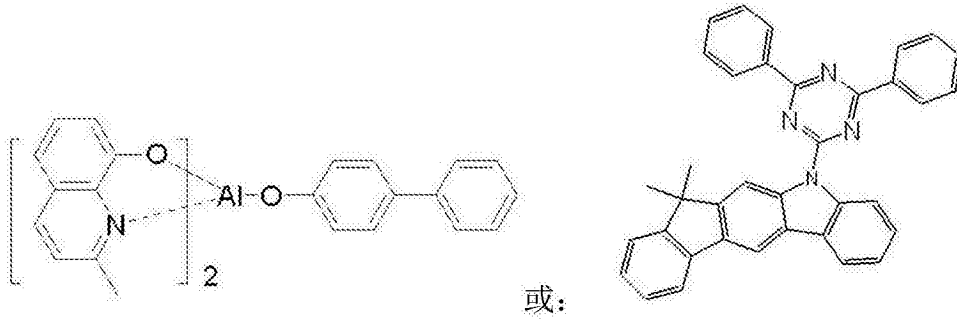
(c)一夹心于阳极和阴极之间的发光层,其中发光层中含权利要求1所述的含咪喃的电致红色发光材料。

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:所述的发光层主体材料还混有如下任一种辅助主体材料:



其中辅助主体材料在整体主体材料中的重量百分比为1~49%。

含咪喃的电致红色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；具体为含咪喃的电致红色发光材料。所披露化合物采用共价链接一咪喃，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。

背景技术：

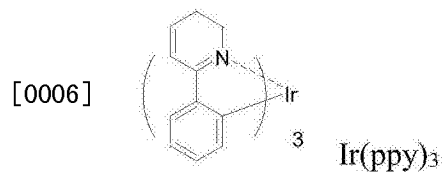
[0002] 有机半导体材料属于新型光电材料，其大规模研究起源于1977年由白川英树，A.Heeger及A.McDiamid共同发现了导电率可达铜水平的掺杂聚乙炔。随后，1987年Kodak公司的C.Tang等发明了有机小分子发光二极管(OLED)，和1990年剑桥大学R.Friend及A.HoImes发明了聚合物发光二极管P-OLED，以及1998年S.Forrest与M.Thomson发明了效率更高的有机磷光发光二极管PHOLED。由于有机半导体材料具有结构易调可获得品种多样，能带可调，甚至如塑料薄膜加工一样的低成本好处，加上有机半导体在导电薄膜，静电复印，光伏太阳能电池应用，有机薄膜晶体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

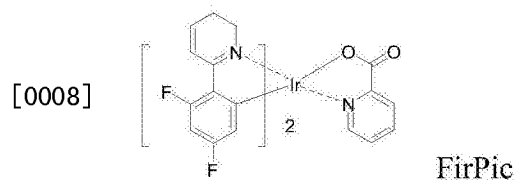
[0004] 磷光OLED材料是由含有一定共轭性的有机发光团作为二齿螯合配体，与金属元素形成环金属-配合体络合物，在高能光照下(如紫外光激发)或电荷注入(电激发)条件下，由于环金属-配体电荷转移(MLCT)成为激子，然后回复到基态而导致发光。在OLED器件中电荷的注入是通过在阳极施加正电压后，从阳极注入空穴，阴极施加负电压后注入电子，分别经过电子传输层与空穴传输层，同时进入发射层的主体材料中，电子最终进入发光掺杂剂中的最低未占分子轨道(LUMO)，空穴进入发光掺杂剂中的最高占有分子轨道(HOMO)而形成激发态发光掺杂剂分子(激子态)。激子态回复到基态后伴随着发射光能，其发射光能波长正对应着发光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

[0005] 已有不少报道的贵金属有机配合体络合物，受贵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:

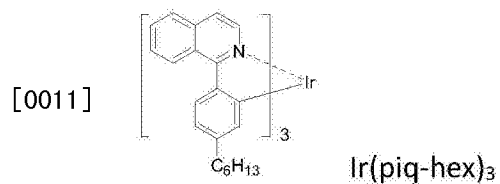


[0007] 发射蓝光的FirPic具有如下结构式:



[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:



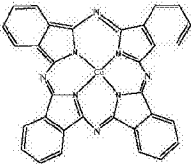
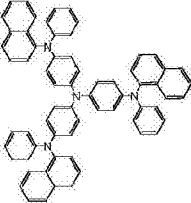
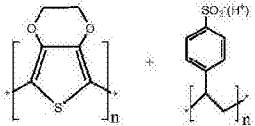
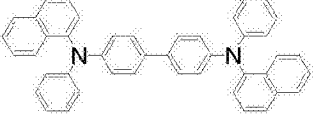
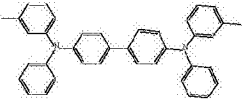
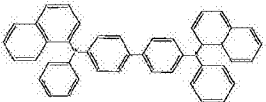
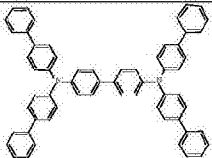
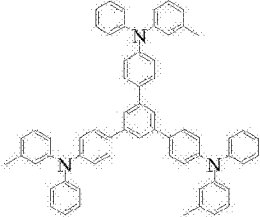
[0012] 应用于有机发光器件OLED还有多类材料,下面罗列了相应的文献。

[0013] 已有报道的各类有机OLED应用半导体材料:

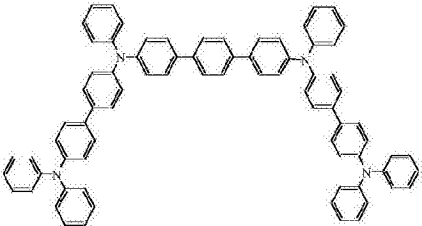
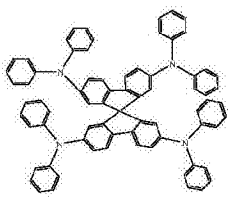
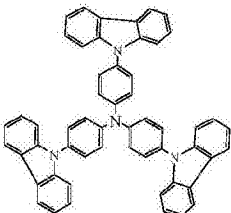
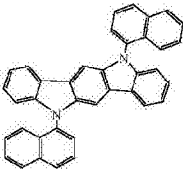
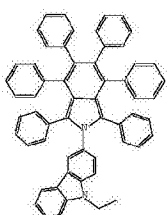
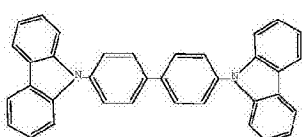
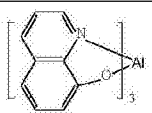
[0014]

材料	1. 空穴注入材料	文献
----	-----------	----

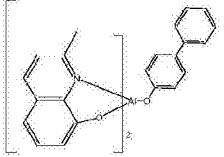
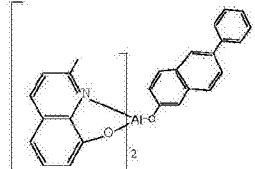
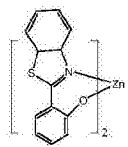
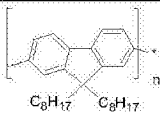
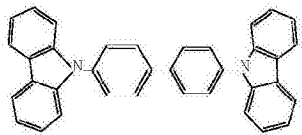
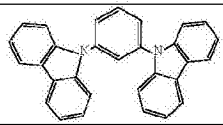
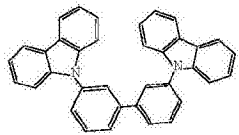
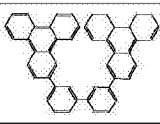
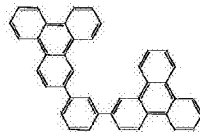
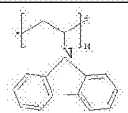
[0015]

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	$\left[\text{CH}_2\text{CF}_2 \right]_n$	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 SymposiumDigest,37,923(2006)
2. 空穴传输材料		
三芳胺 例如 TPD、a-NPD		Appl.Phys.lett.51,93(1987)
		US561569
		EP650955
		J.Mater.Chem.3,319(1993)

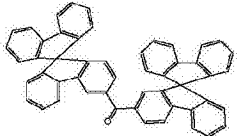
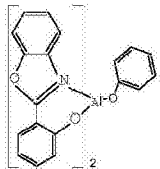
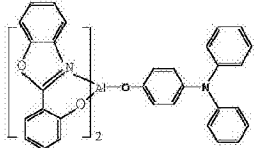
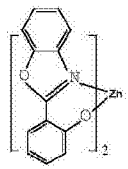
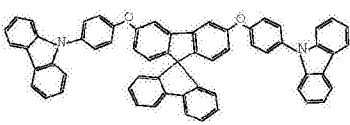
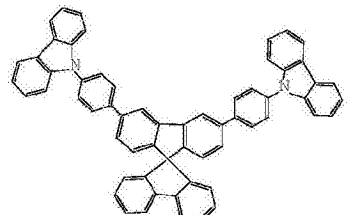
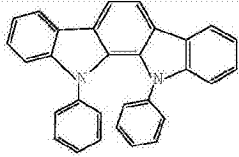
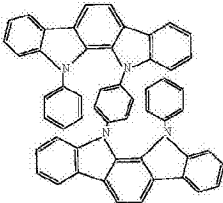
[0016]

		Appl.Phys.lett.90,183503(2007)
螺蒞核上的三芳胺		Synth.Met.91,209(1997)
芳胺咪唑化合物		Adv.Mater.6,677(1994)
咪唑并咪唑		Synth.Met.111,421(2000)
材料	材料实例	文献
异咪唑化合物		Chem.Mater.15,3148(2003)
4. 磷光 OLED 主体材料		
4.1 红光主体		
芳基咪唑		Appl.Phys.lett. 78,1662(2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、BALq)		Nature, 395,151(1998)

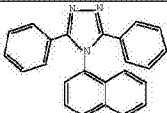
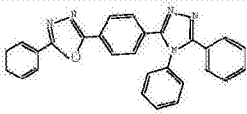
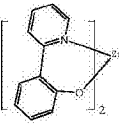
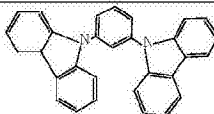
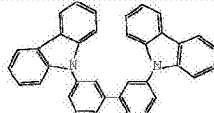
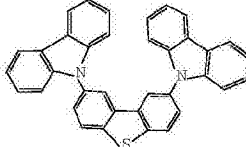
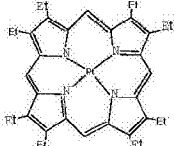
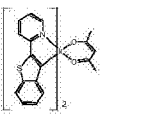
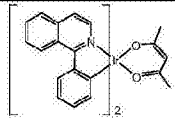
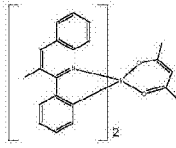
[0017]

		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)

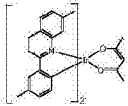
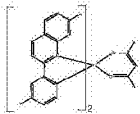
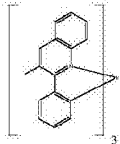
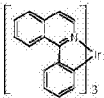
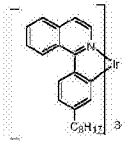
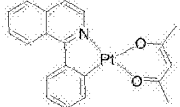
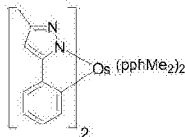
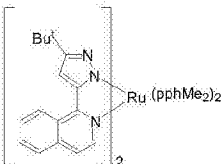
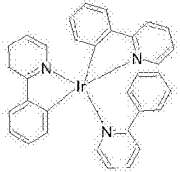
[0018]

<p>螺茛化合物</p>		<p>WO2004093207</p>
<p>苯氧基苯并噁唑金 属化合物</p>		<p>WO05089025</p>
		<p>WO06132173</p>
		<p>JP200511610</p>
<p>螺茛-咪唑化合物</p>		<p>JP2007254297</p>
		<p>JP2007254297</p>
<p>吡啶并咪唑</p>		<p>WO07063769</p>
		<p>WO07063754</p>

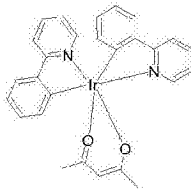
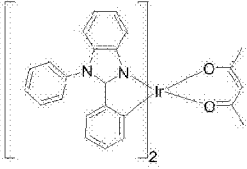
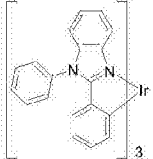
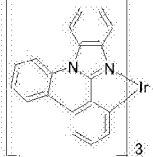
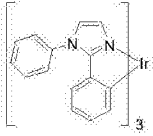
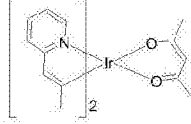
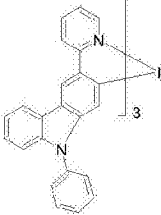
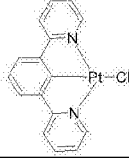
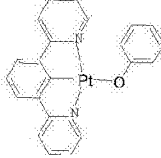
[0019]

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		
重金属咪啉 例如(PtOEP)		Nature, 395,151(1998)
铱(III)有机 金属配合物		Appl.Phys.Lett,78,1622 (2001)
		US06835469
		US06835469

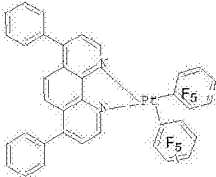
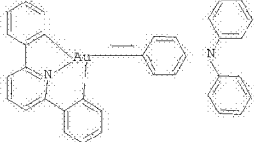
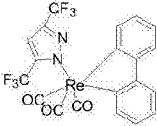
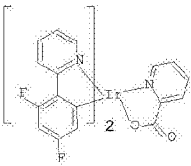
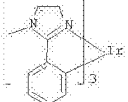
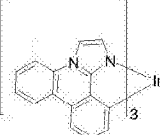
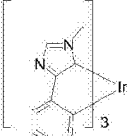
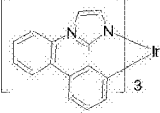
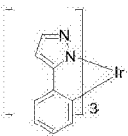
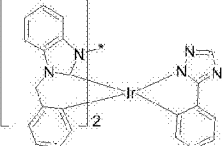
[0020]

		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	 及其衍生物	Inorg.Chem.40,1704(2001)

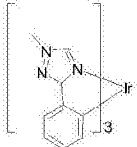
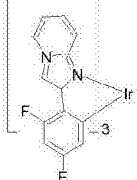
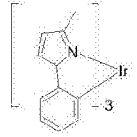
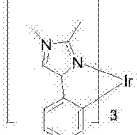
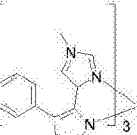
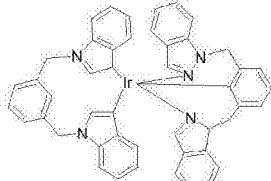
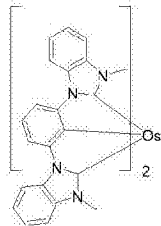
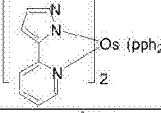

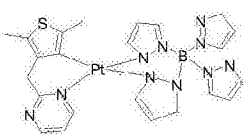
[0021]

		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]

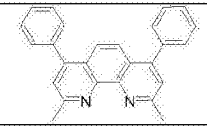
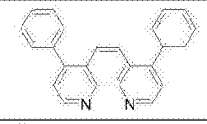
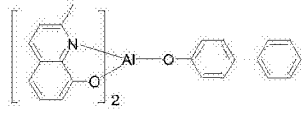
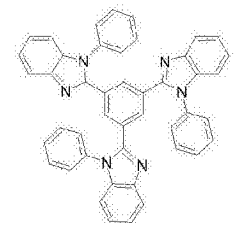
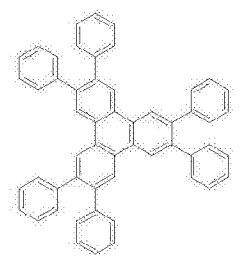
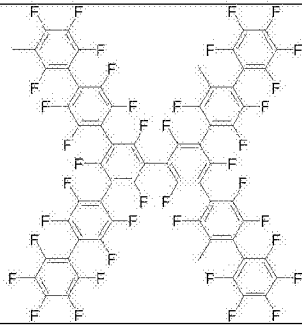
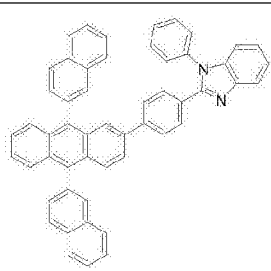
金配合物		Chem.Lett.34,592(2005)
铈(III)配合物		Chem.Commun.2906(2005)
铈(III)配合物		Inorg.Chem.42,1248(2003)
5.3 蓝光掺杂剂		
铱(III)有机化合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		WO2006251923 US200526441
		US2007190359
		US2002134984
		Angew.Chem.Int.Ed.47,1(2008)

[0023]

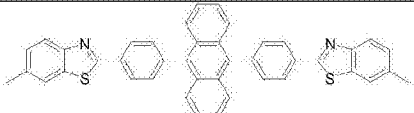
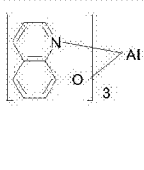
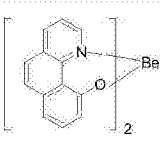
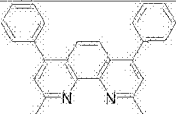
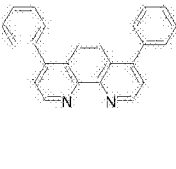
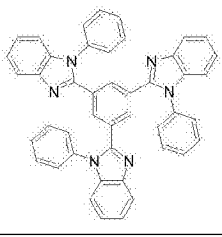
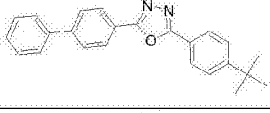
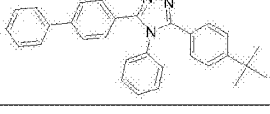
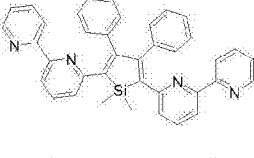
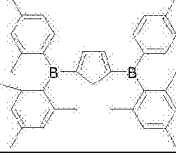
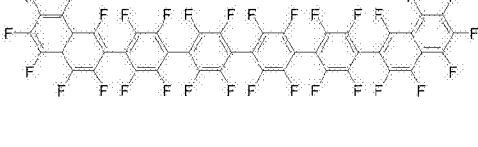
		Chem.Mater.18,5119(2007)
		Inorg.Chem.46,4308(2007)
		WO05123873
		WO05123873
		WO07004380
		WO06082742
铱 (II) 配合物		US2005260449
		Organometallics23,3745(2004)
金属配合物		Appl.Phys.Lett.74,1361(1999)
铂 (II) 配合物		WO06098120, WO06103874

6. 电子传输/空穴阻挡材料

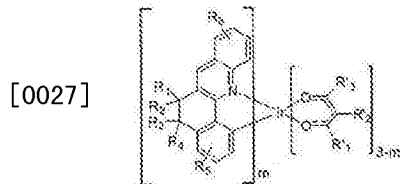
[0024]

<p>Bathocuprine 化合物</p>		<p>Appl.Phys.Lett.75,4(1999)</p>
<p>(例如 BCP、 BPhen)</p>		<p>Appl.Phys.Lett.74,449(2001)</p>
<p>8-羟基喹啉根 合金属 (例如 BALq)</p>		<p>Appl.Phys.Lett.81,162(2002)</p>
<p>5元环却电子 杂环, ; 例如 三唑、恶二 唑、咪唑、苯 并咪唑</p>		<p>Appl.Phys.Lett.81,162(2002)</p>
<p>三亚苯化合 物</p>		<p>US20050025993</p>
<p>氟化芳族化 合物</p>		<p>Appl.Phys.Lett.79,156(2001)</p>
<p>7. 电子传输材料</p>		
<p>葱-苯并咪唑 化合物</p>		<p>WO03060956</p>

[0025]

噻-苯并噻唑 化合物		Appl.Phys.Lett.89,063504(2006)
8-羟基喹啉根 合金属（例如 Alq ₃		Appl.Phys.Lett.51,913(1987)
羟基苯并喹 啉根合金属		Chem.Lett.5,905(1993)
Bathocuprine 化合物		Appy.Phys.Lett.91,263503(2007)
(例如三唑、噁 二咪、咪唑、 苯并咪唑)		Appy.Phys.Lett.79,865 (2001)
5 元环缺电子 杂环，； 例如 三唑、恶二 唑、咪唑、苯 并咪唑		Appy.Phys.Lett.74,865(1999)
		Appy.Phys.Lett.55,1489(1989)
		Jpn.J.Appy.Phys.32,L917(1993)
噻咯类化合 物		Org.Electron.4,113(2003)
芳基硼烷化 合物		J.Am.Chem.Soc.120,9714(1998)
氟化芳族化 合物		J.Am.Chem.Soc.120,1832(2000)

[0026] 金属铱化合物磷光材料一般以含有N原子的螯合均一配体与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原子的螯合辅助配体,与2个或1个发射波长较长的含有N原子的螯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)自然地向低能量(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:

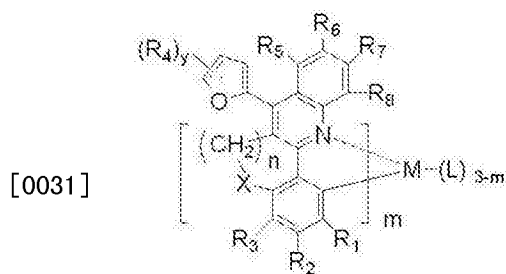


[0028] 但所述的发光金属铱络合物还达不到深红的效果。

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4位上共价键接一咪喃或取代咪喃发色团,获得更加稳定,颜色更深红发光材料——含咪喃的电致红色发光材料;咪喃环的引入,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] 本发明所述的含咪喃的电致红色发光材料(有机金属络合物)具有如下结构:



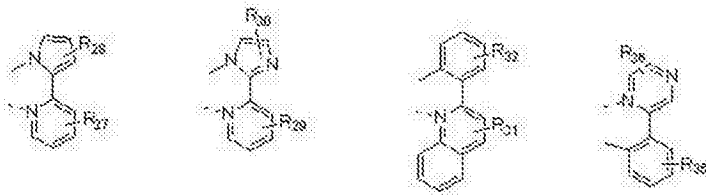
(I)

[0032] 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~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,烷基取代苯基,噻吩基,烷基取代噻吩基,咪喃基,烷基取代咪喃基,苄基,烷基取代苄基,咪唑基,烷基取代咪唑基;(R₄)_y中y=1~3;X=O,S,Se,Si,其中n=0-7。

[0033] 本发明根据上述化学式(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:

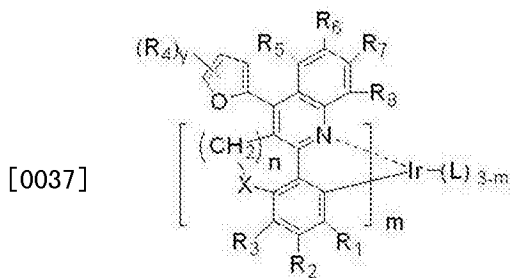


[0034]



[0035] 上述各式L中的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,呋喃基,取代呋喃基。

[0036] 作为优选,在式(I)化合物中尤为重要是采用铱Ir所形成的金属络合物,所述的络合物具有如下式(II)的结构:

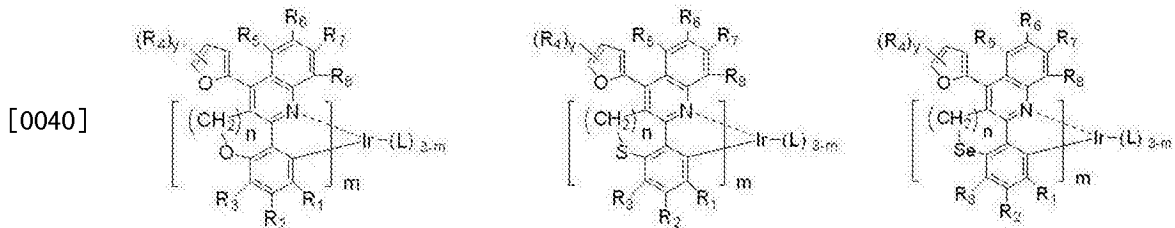


[0037]

(II) ;

[0038] 其中L为含有C,N或C,O的二齿螯合辅助配体;R₁~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,烷基取代苯基,噻吩基,烷基取代噻吩基,呋喃基,烷基取代呋喃基,茱基,烷基取代茱基,咪唑基,烷基取代咪唑基;

[0039] 本发明依据X采用不同的链接原子,显然结构式(II)具体可以为如下各式:

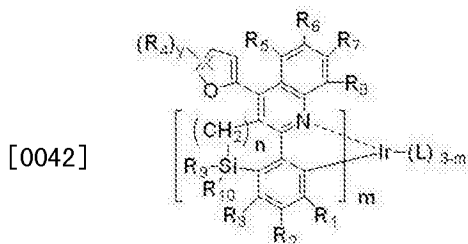


[0040]

[0041] II-A

II-B

II-C



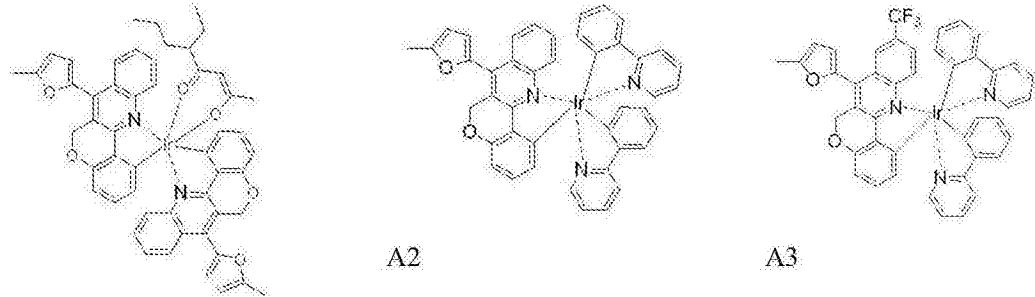
[0042]

II-D

[0043] 其中L为含有C,N或C,O的二齿螯合辅助配体;R₁~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, 烷基取代苯基, 噻吩基, 烷基取代噻吩基, 呋喃基, 烷基取代呋喃基, 苄基, 烷基取代苄基, 咪唑基, 烷基取代咪唑基; (R₄)_y 中 y = 1~3; 式 II-D 中的 R₉, R₁₀ 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; L 为含有 C, N 或 C, O 的二齿螯合辅助配体。

[0044] 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:

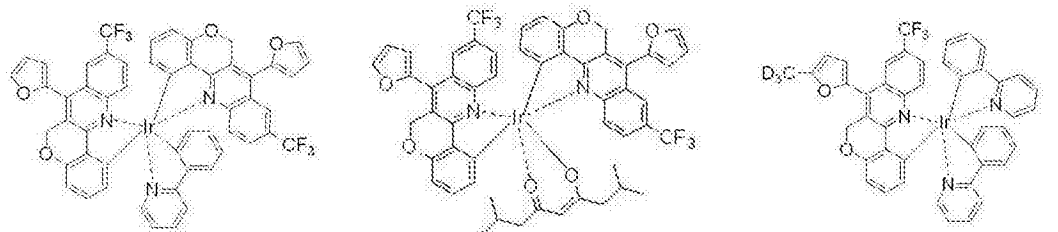


A1

A2

A3

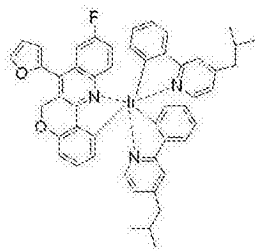
[0045]



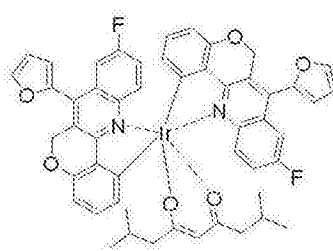
A4

A5

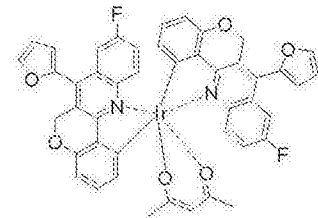
A6



A7

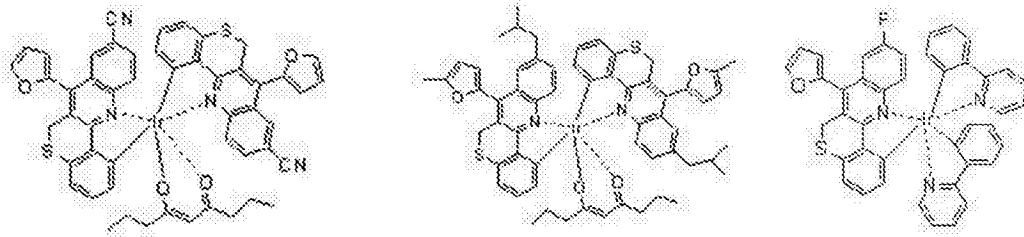


A8



A9

[0046] 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:

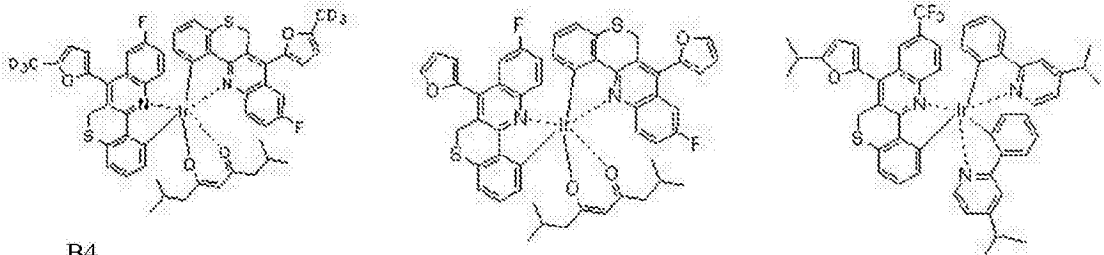


B1

B2

B3

[0047]

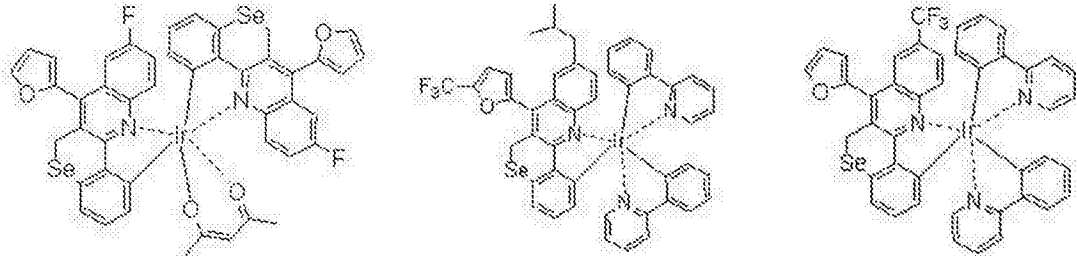


B4

B5

B6

[0048] 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:

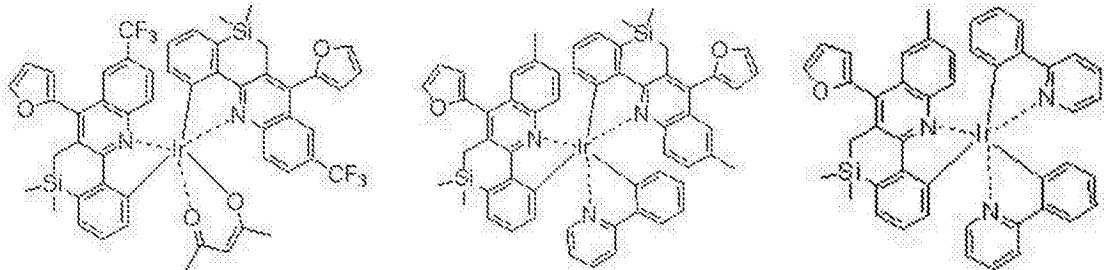


C1

C2

C3

[0049]

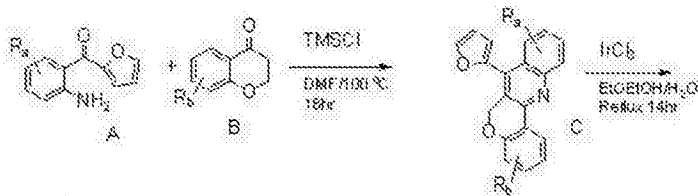


D1

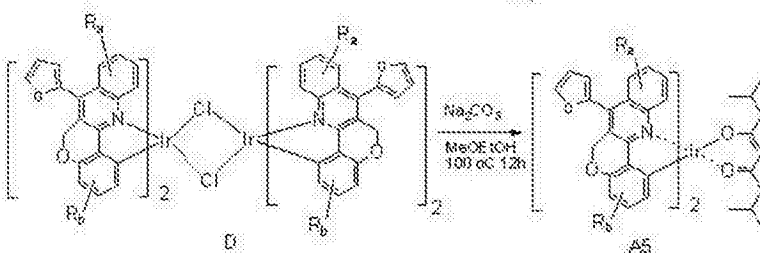
D2

D3

[0050] 为了制备上述化合物,可以采用不同的合成化学路线,一种方式如下:



[0051]



[0052] 合成路线1

[0053] 其中 R_a, R_b 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,或是苯基,烷基取代苯基,噻吩基,烷基取代噻吩基,苄基,烷基取代苄基,咪唑基,烷基取代咪唑基;共价键桥联原子 $X=O, S, Se, Si$ 。

[0054] 本发明的有机金属络合物为红色发光三线态磷光化合物,可以应用在电致发光器件OLED。一般地,有机发光器件由以下几个部分组成:

[0055] (a)一个阳极;

[0056] (b)一个阴极;

[0057] (c)一夹心于阳极和阴极之间的发光层,其中发光层中含有有机金属络合物。

[0058] 在将本发明上述的有机金属络合物应用于有机发光二极管中,发光掺杂剂(dopant)化合物通常是与一主体材料(Host)混合形成发光层。发光掺杂剂化合物混合有利于增加发光分子的效率,减少不同电场下发光颜色改变,同时也可降低昂贵发光掺杂剂的用量。混合成膜可通过真空共蒸镀膜,或是通过混合溶于溶液中旋涂、喷涂或溶液打印法。本发明还包括针对上述的发光材料在有机发光器件(OLED有机发光二极管)的应用。作为有机半导体,原则上所述的材料可以作为电荷传输层,阻挡层应用。从经济上考虑,更为重要的是作为发光层的应用。当用作发光层时,为提高发光效率,有必要尽量避免发光分子的聚集。通常是使用小于50%的浓度发光(重量)材料,优选为0.2至20%掺杂剂,掺到一个主体材料中。更为优化的掺杂浓度为2-15%。当然,主体材料也可以是多于一种材料的混合主体材料,此时量少者为辅助主体材料。

[0059] 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,其中发光层中含有一主体材料(或称本体材料80-99wt%)和含量为1-20%(重量)含咪喃的电致红色发光材料(有机金属络合物)。

[0060] 一个OLED具体上包括:

[0061] 一个基体材料,如玻璃,金属箔,或聚合物薄膜;

[0062] 一个阳极,如透明导电氧化铟锡;

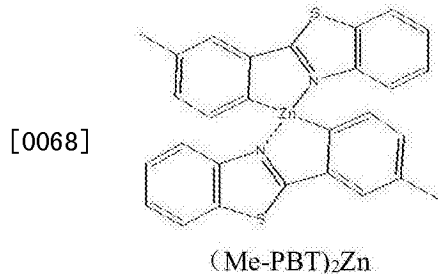
[0063] 一个阴极,如导电性铝或其它金属;

[0064] 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。

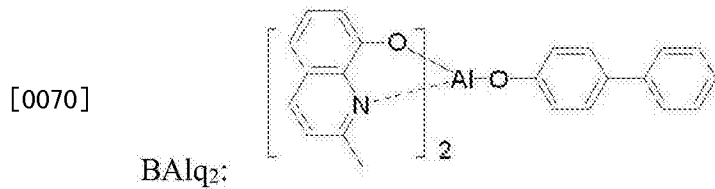
[0065] 因此,OLED发光器件是一复杂的多层结构,图1为一典型的构造,但不是唯一的应用结构。在传统的有机发光二极管芯片中(图1),通常是采用透明导电玻璃101,或镀有铟-锡氧化物ITO上蒸镀一层空穴注入层HIL(102)如m-TDATA,然后依次一层空穴传输层HTL(103)如 α -NPD;为了进一步控制激子在发光层中复合效率,常在HTL与EML之间加一层EBL(104);发光层EML(105)、电子传输层ETL(106)、电子注入层EIL(107),最后加一层金属(108),如铝金属层,作为阳极导电及密封层。当ITO接正电,铝连接负电到一定电场后,空穴从ITO经HIL注入和HTL传输至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。

[0066] 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。

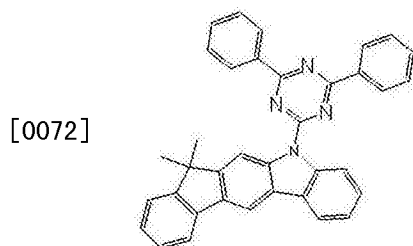
[0067] 作为本发明的红光OLED,一种主体材料可为(PBT)₂Zn:



[0069] 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称为共主体材料或配合主体材料(Co-Host),优选的一种材料是:



[0071] 或是TA-ICz化合物:



[0073] 其中共主体材料或配合主体材料BAlq₂或TA-ICz的与主体材料的混配重量比为1~49%(即以整体主体材料为标准,其中主体材料为51-99%,共主体材料或配合主体材料为1~49%)。

[0074] 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4位上共价键接一呋喃或取代呋喃发色团,获得更加稳定,颜色更深红发光材料——含呋喃的电致红色发光材料;呋喃环的引入,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

[0075] 图1本发明发光器件结构示意图。

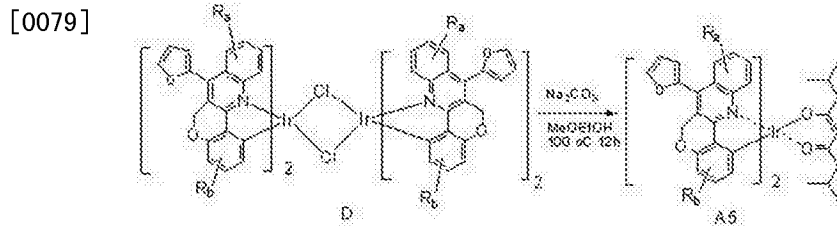
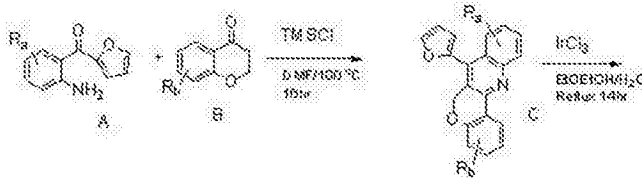
具体实施方式

[0076] 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。

[0077] 实施例1:化合物的合成

[0078] 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呋喃键接的红色发光化合物，例如A1, A5, A8~A12的合成条件为：



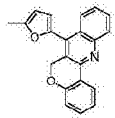
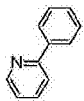
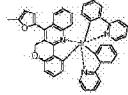
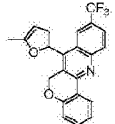
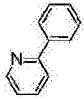
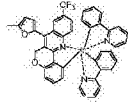
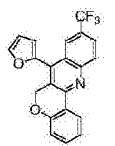
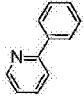
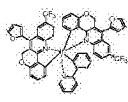
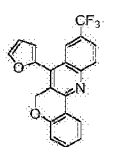
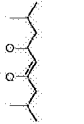
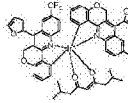
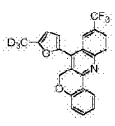
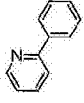
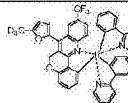
[0080] 使用类似的方法，获得其它化合物并列表如下：

[0081] 表1. 所述化合物的结构、表征及性能：

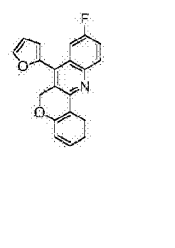
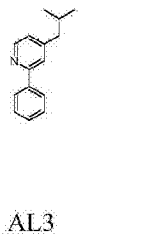
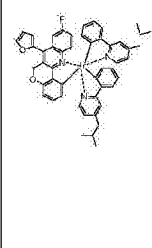
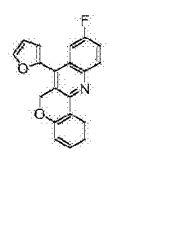
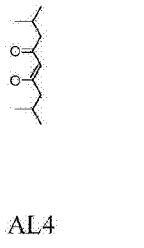
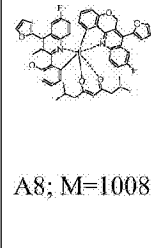
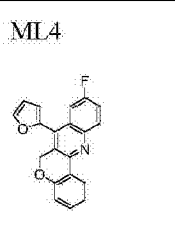
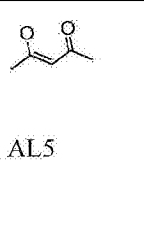
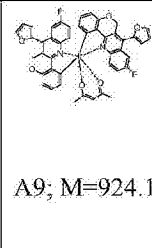
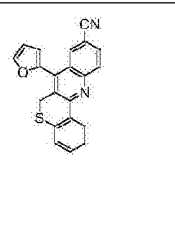
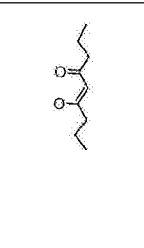
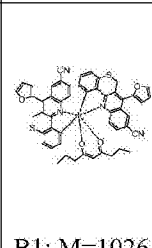
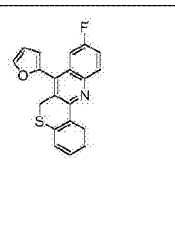
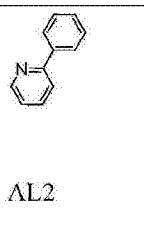
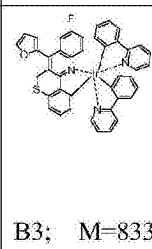
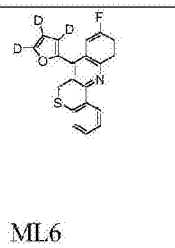
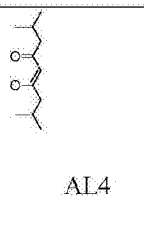
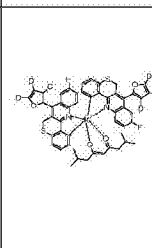
[0082]

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=986.29	986.3	红	易，小于 350 度

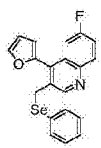

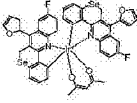
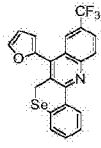
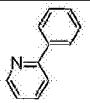
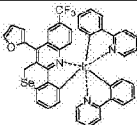
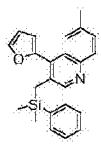
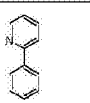
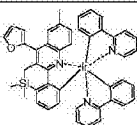
[0083]

2	 ML1	 AL2	2AL2+1ML1	 A2 M=813.20	813.2	浅红	易, 小于 350 度
3	 ML2	 AL2	1ML2+2AL2	 A3 M=888.18	888.18	红	难, 大于 350 度
4	 ML2	 AL2	2ML3+1AL4	 A4; M=1079.18	1079.2	红	易, 小于 350 度
5	 ML2	 AL3	2ML2+1AL3	 A5; M=1108.25	1108.3	深红	易, 小于 350 度
6	 ML3	 AL2	2AL2+1ML3	 A6; M=884.20	884.2	红	易, 小于 350 度

[0084]

7	 ML4	 AL3	1ML4+2AL3	 A7;M=929.30	929.3	深红	易, 小于 350 度
8	 ML4	 AL4	2AL4+1ML4	 A8; M=1008.26	1008.3	深红	易, 小于 350 度
9	 ML4	 AL5	1AL5+2ML4	 A9; M=924.14	924.1	深红	易, 小于 350 度
10	 ML5	 AL6	2ML5+1AL6	 B1; M=1026.19	1026.2	深红	易, 小于 350 度
11	 ML6	 AL2	1ML6+2AL2	 B3; M=833.15	833.2	深红	易, 小于 350 度
12	 ML6	 AL4	2ML6+1AL4		1046.3	深红	易, 小于 350 度

[0085]

				B5; M=1046.25			
13	 ML7	 AL5	2ML7+1AL5	 C1; M=1052.01	1052.0	红	易, 小于 350 度
14	 ML8	 AL2	1ML8+2AL2	 C3; M=931.09	931.1	深红	易, 小于 350 度
15	 ML9	 AL2	1ML9+2AL2	 D3; M=855.23	855.2	深红	易, 小于 350 度

[0086] 实施例2.OLED器件应用实例:

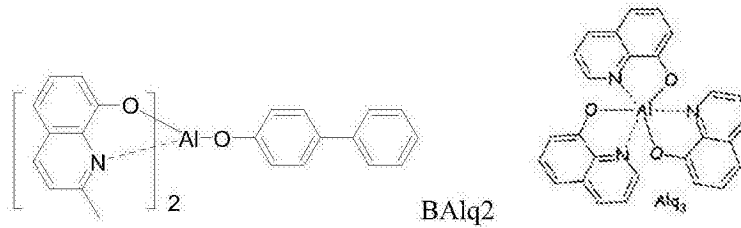
[0087] 器件制备:

[0088] ITO玻璃($14 \Omega / \square$)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°C 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 \AA 的空穴注入材料HIL m-TDATA镀在ITO表面。之后, 400 \AA 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 \AA 。之后, 50 \AA BAIq作为阻挡层BL, 450 \AA 厚度Alq₃作为电子传输层ETL。 10 \AA LiF作为电子注入层EIL,之后 1000 \AA 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。

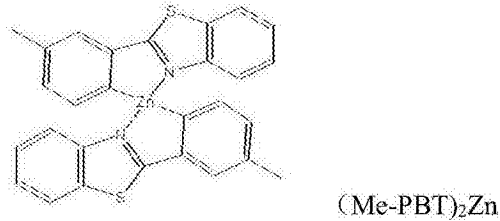
[0089] OLED器件中所用的材料结构为:



[0090]



[0091] 主体材料化合物:



[0092] 表2:OLED器件结构及发光性能:

[0093]

器件	HIL	HTL	EML	Doping (wt%)	ETL	Electroluminescence
1	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III: A4	10%	Alq ₃ 500	深红
2	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III: A5	10%	Alq ₃ 500	深红
3	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III: A6	10%	Alq ₃ 500	深红
4	m-TDATA 60A	NPB 300 A	III:BAIq ₂ :D3 (50:40:10)	10%	Alq ₃ 500	红

[0094] 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。

[0095] 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。

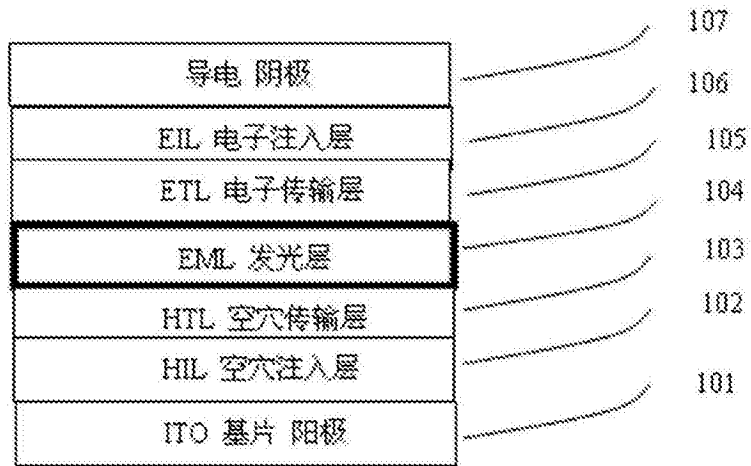


图1

专利名称(译)	含呋喃的电致红色发光材料及其制备的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN105602548A	公开(公告)日	2016-05-25
申请号	CN201510975943.0	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 殷正凯		
发明人	李晓常 殷正凯		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/0094		
代理人(译)	沉亚芳		
其他公开文献	CN105602548B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种含呋喃的电致红色发光材料，其特征在于：该发光材料具有如下式(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~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, 烷基取代苯基, 噻吩基, 烷基取代噻吩基, 呋喃基, 烷基取代呋喃基, 苄基, 烷基取代苄基, 咪唑基, 烷基取代咪唑基；(R4)_y中y=1~3；X=O,S,Se, Si, 其中n=0-7。

