



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104073248 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201410292934. 7

(22) 申请日 2014. 06. 25

(71) 申请人 上海道亦化工科技有限公司

地址 200231 上海市徐汇区华泾路 509 号 7
幢 548 室

(72) 发明人 黄锦海 苏建华

(74) 专利代理机构 上海容慧专利代理事务所
(普通合伙) 31287

代理人 于晓菁

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07C 211/61 (2006. 01)

C07C 209/60 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

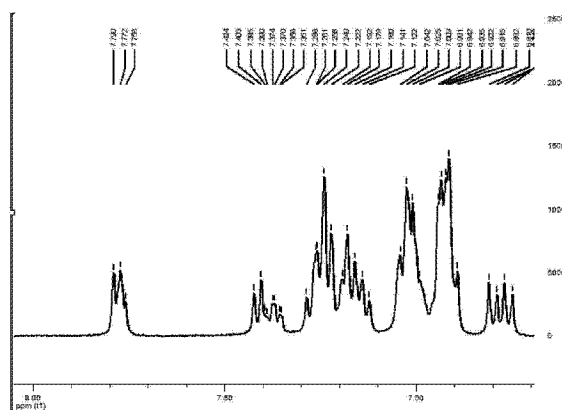
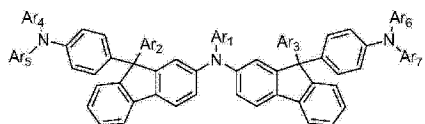
权利要求书5页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

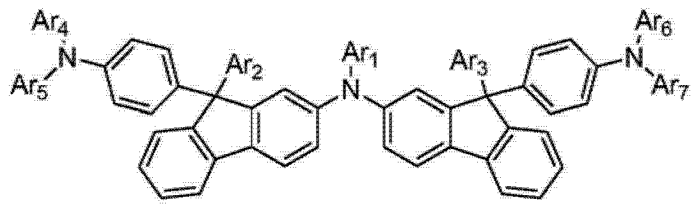
一种基于芴的空穴传输化合物

(57) 摘要

本发明提供了一种如下结构式 (I) 基于芴的空穴传输化合物, 该化合物具有较好热稳定性, 高发光效率, 高发光纯度, 低驱动电压, 可以用于制作有机电致发光器件, 应用于有机太阳能电池, 有机薄膜晶体管或有机光感受器领域:



1. 一种基于芴的空穴传输化合物,其为具有如下结构式(I)的化合物:



其中, Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆、Ar₇ 分别独立地选自氢、C1-C12 烷基、C1-C8 烷氧基、C6-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基。

2. 根据权利要求 1 所述的基于芴的空穴传输化合物,其特征在于其中

Ar₁ 为苯基、被 C1-C4 烷基取代的苯基、萘基、被 C1-C4 烷基取代的萘基、联苯基、被 C1-C4 烷基取代的联苯基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基;

Ar₂、Ar₃ 分别独立地选自 C1-C8 烷基、苯基、被 C1-C4 烷基取代的苯基、萘基、被 C1-C4 烷基取代的萘基、联苯基、被 C1-C4 烷基取代的联苯基;

Ar₄、Ar₅、Ar₆ 和 Ar₇ 分别独立地选自苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、荧蒽基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、三芳香胺基、咪唑基;

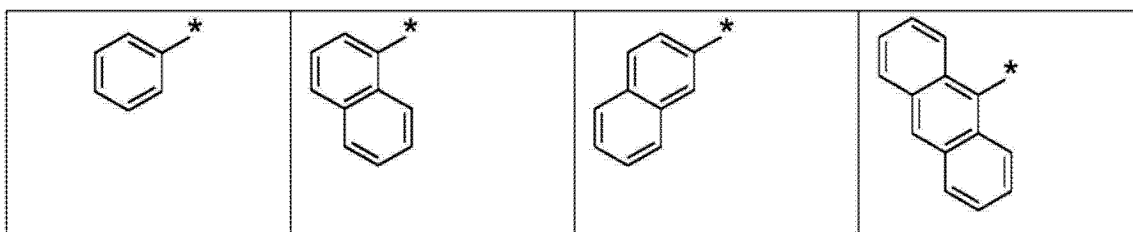
其中所述的苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、荧蒽基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、三芳香胺基、咪唑基可进一步被 C1-C4 的烷基所取代。

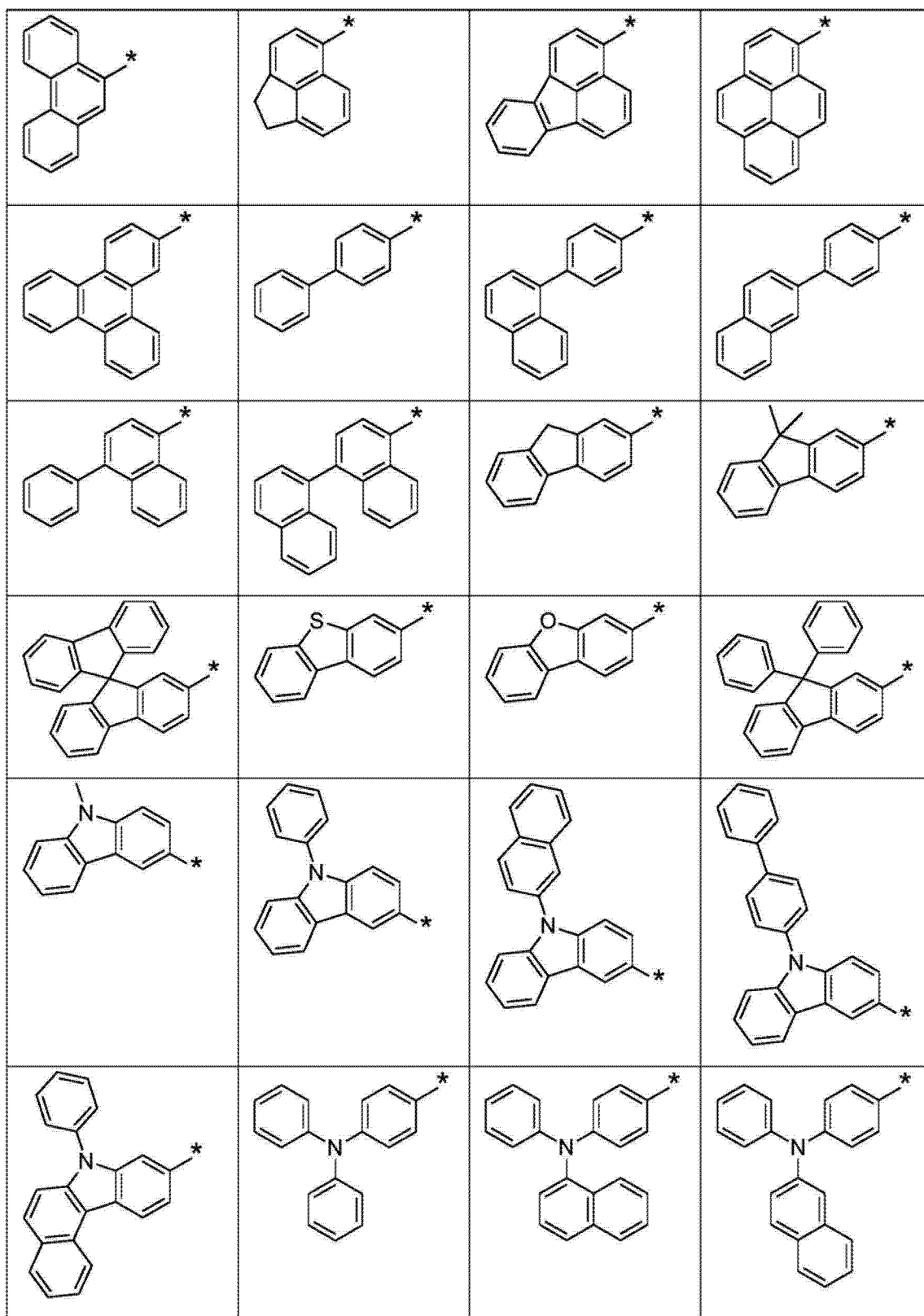
3. 根据权利要求 1 所述的基于芴的空穴传输化合物,其中:

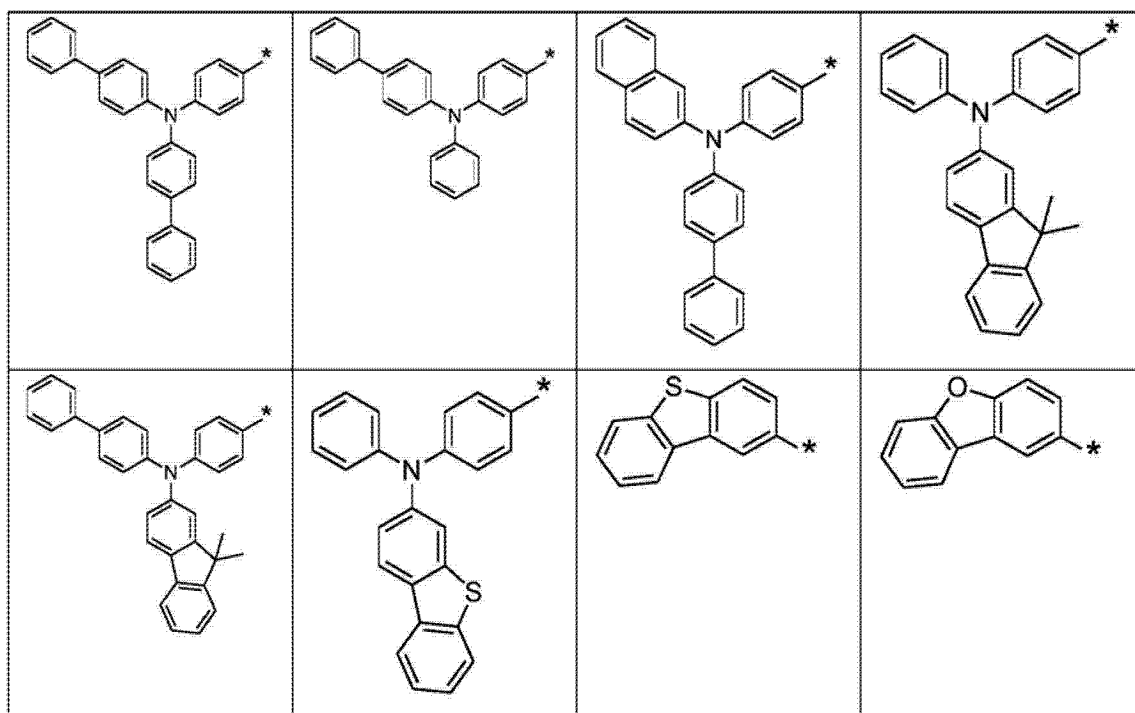
Ar₁ 选自苯基、萘基、联苯基、甲苯基;

Ar₂ 和 Ar₃ 分别独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基、联苯基、甲苯基;

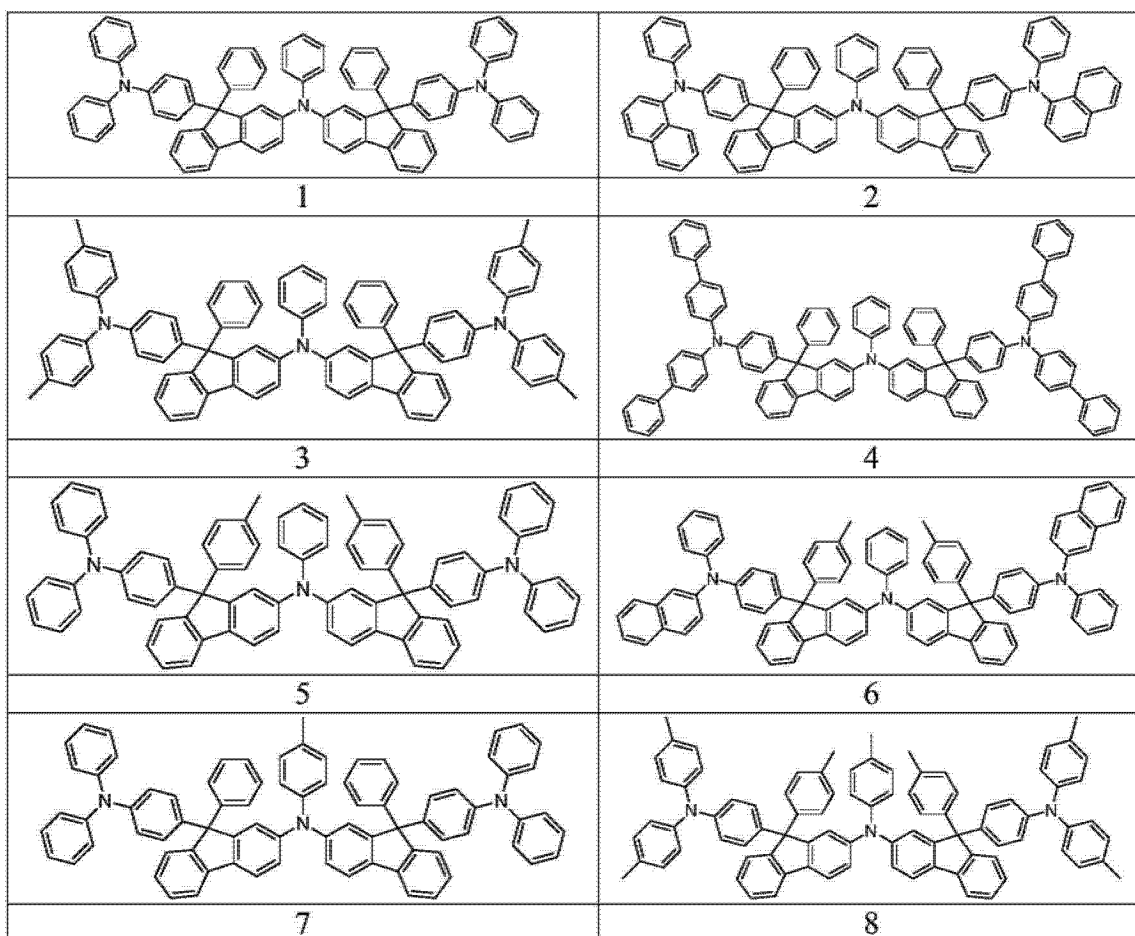
Ar₄、Ar₅、Ar₆、Ar₇ 分别独立地选自下列芳基和杂芳基或者被 C1-C4 烷基取代的下列芳基或杂芳基:

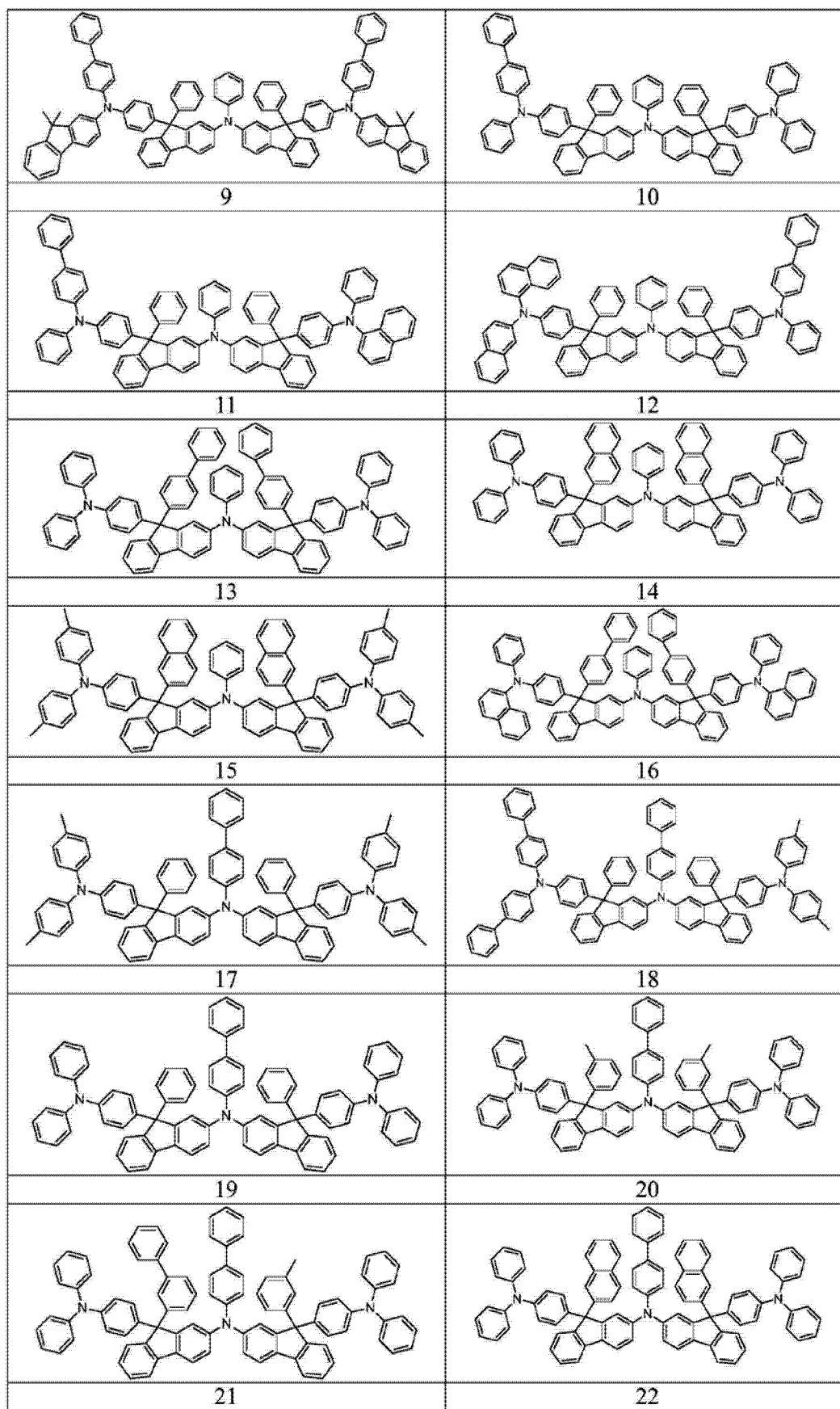


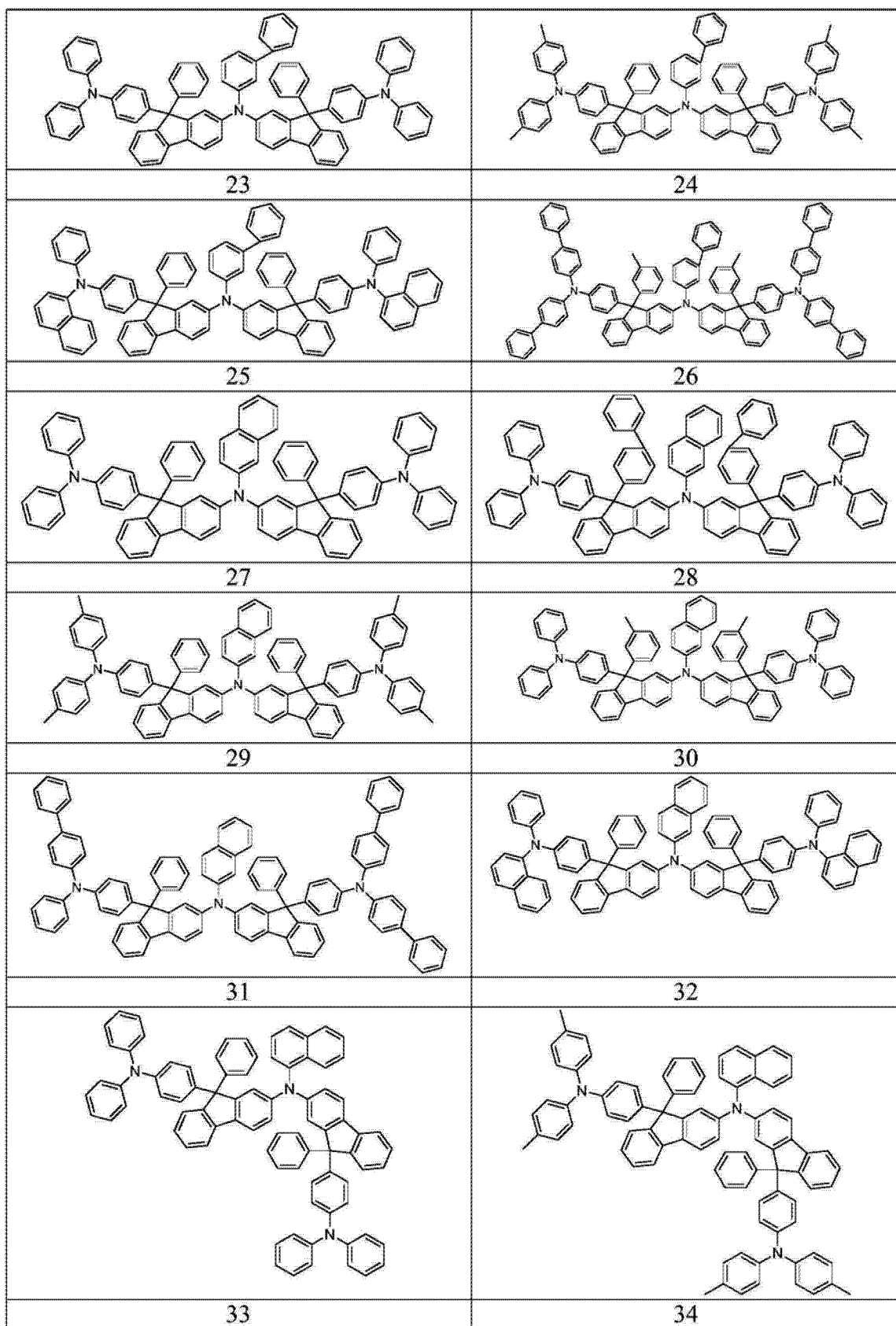




4. 根据权利要求 1 所述的基于芴的空穴传输化合物, 其为下列结构式 1-34 的化合物







5. 权利要求 1-4 任一项所述基于芴的空穴传输化合物的应用,其可用于制备有机电致发光器件。

一种基于芴的空穴传输化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,具体的说涉及一种基于芴的空穴传输化合物。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLEDs)为在两个金属电极之间通过旋涂或者真空蒸渡沉积一层有机材料制备而成的器件,一个经典的三层有机电致发光器件包含空穴传输层,发光层和电子传输层。由阳极产生的空穴经空穴传输层跟由阴极产生的电子经电子传输层结合在发光层形成激子,而后发光。有机电致发光器件可以根据需要通过改变发光层的材料来调节发射各种需要的光。

[0003] 有机电致发光器件作为一种新型的显示技术,具有自发光、宽视角、低能耗、效率高、薄、色彩丰富、响应速度快、适用温度范围广、低驱动电压、可制作柔性可弯曲与透明的显示面板以及环境友好等独特优点,可以应用在平板显示器和新一代照明上,也可以作为LCD的背光源。

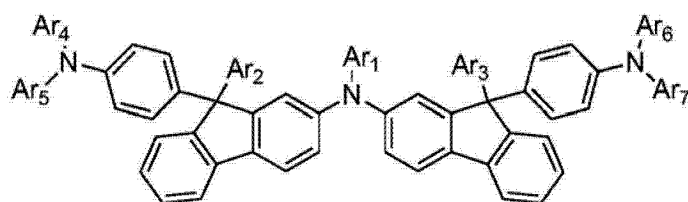
[0004] 自从20世纪80年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的OLED器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于OLED器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 在有机电致发光器件中,空穴传输材料和注入材料的引入,可以有效地降低正电荷从正极传输到发光层的能力,提高器件的效率和热稳定。传统的空穴注入材料,如copper phthalocyanine(CuPc),降解慢,制备耗能高,不利于环境保护,而且其会吸收光,影响器件的效率。NPB等原始的空穴传输材料,热稳定性比较差,也很大程度影响器件寿命。因而,需要开发高效稳定的有机电致发光材料。

发明内容

[0006] 本发明首先提供了一种基于芴的空穴传输化合物,其为具有如下结构式(I)的化合物:

[0007]



[0008] 其中,Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆、Ar₇ 分别独立地选自氢、C1-C12 烷基、C1-C8 烷氧基、C6-C60 的取代或者未取代的芳基、C3-C60 的取代或者未取代的杂芳基;

[0009] 其中优选的方式为：

[0010] Ar_1 为苯基、被 C1-C4 烷基取代的苯基、萘基、被 C1-C4 烷基取代的萘基、联苯基、被 C1-C4 烷基取代的联苯基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基；

[0011] Ar_2 、 Ar_3 分别独立地选自 C1-C8 烷基、苯基、被 C1-C4 烷基取代的苯基、萘基、被 C1-C4 烷基取代的萘基、联苯基、被 C1-C4 烷基取代的联苯基；

[0012] Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 和 Ar_7 分别独立地选自苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、茈基、荧蒽基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、三芳香胺基、咪唑基；

[0013] 其中所述的苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、茈基、荧蒽基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、9,9-螺芴基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、三芳香胺基、咪唑基可进一步被 C1-C4 的烷基所取代。

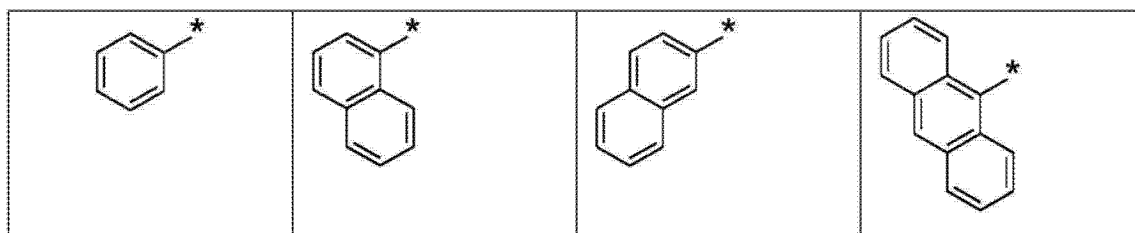
[0014] 进一步优选的方式为：

[0015] Ar_1 选自苯基、萘基、联苯基、甲苯基；

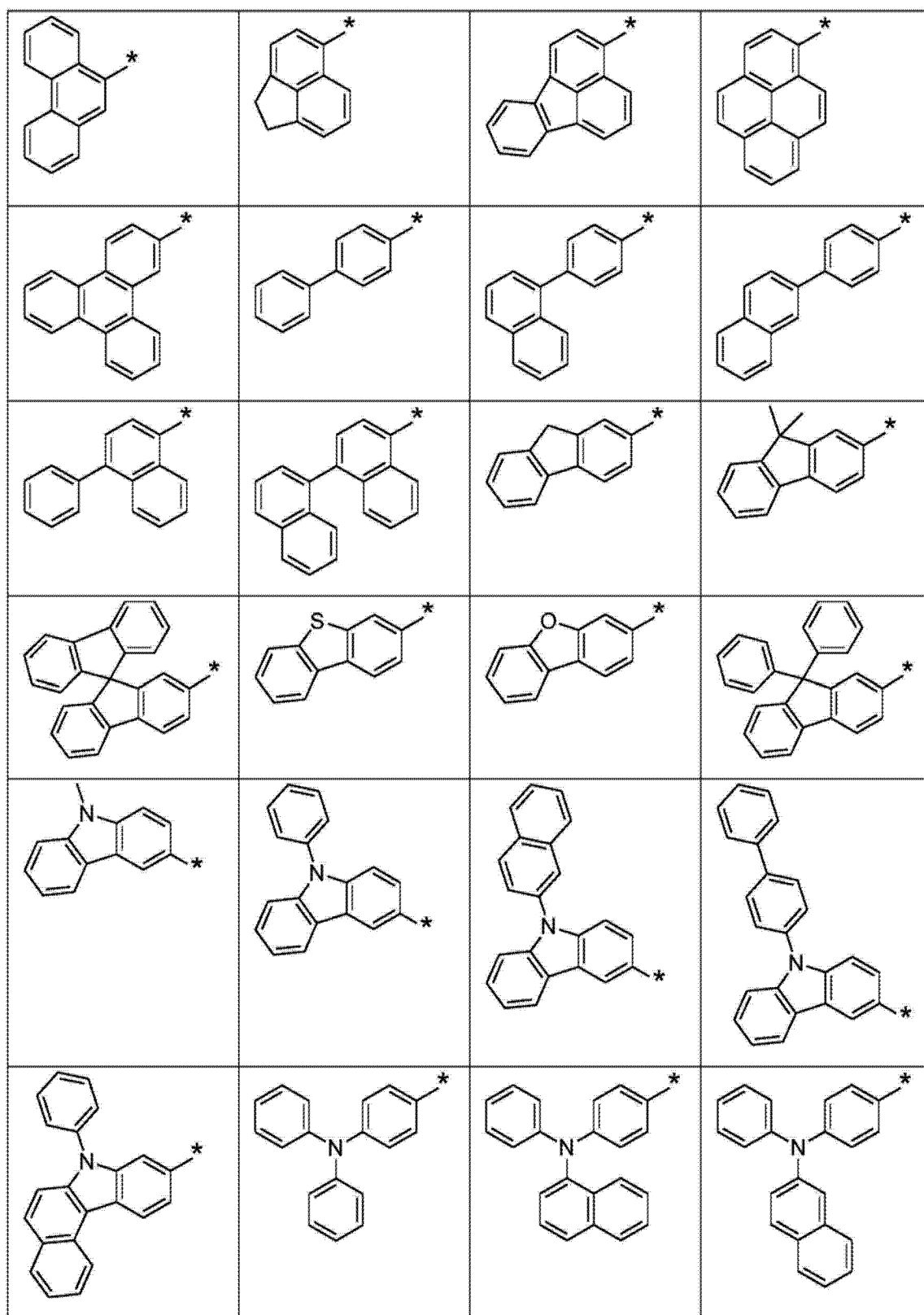
[0016] Ar_2 和 Ar_3 分别独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基、联苯基、甲苯基；

[0017] Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 分别独立地选自下列芳基和杂芳基或者被 C1-C4 烷基取代的下列芳基或杂芳基：

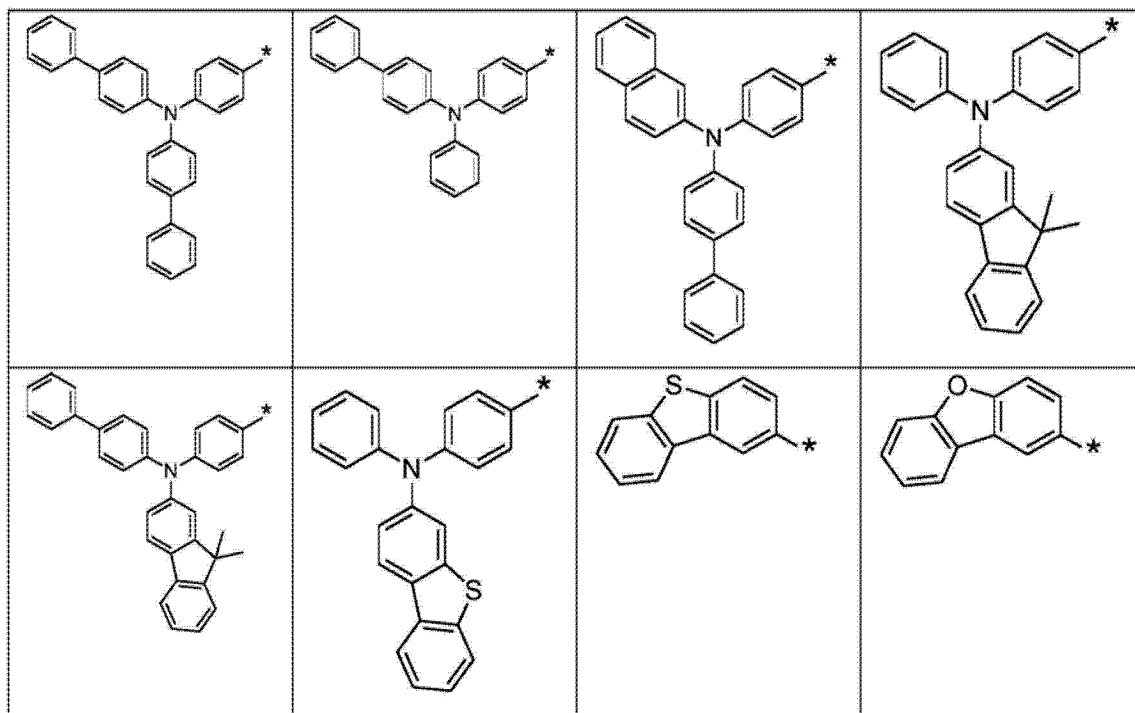
[0018]



[0019]

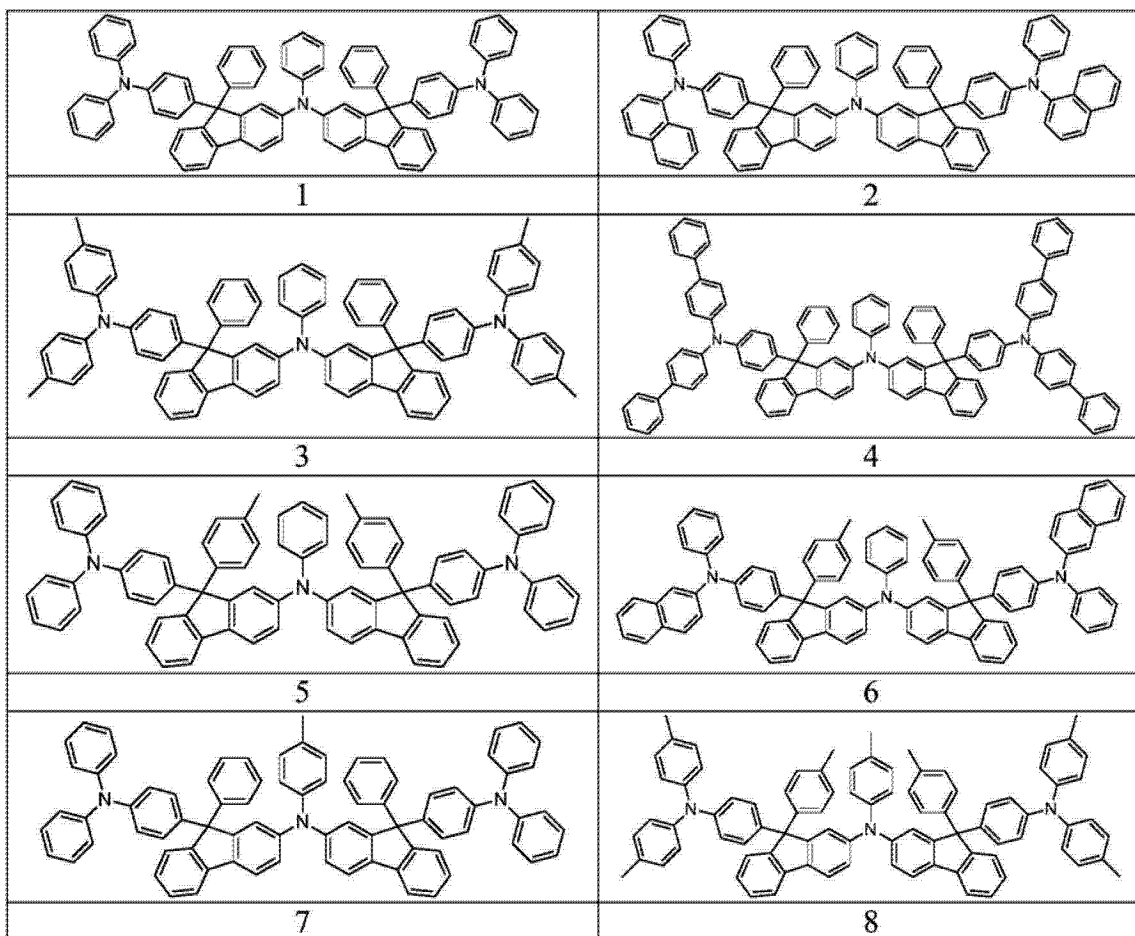


[0020]

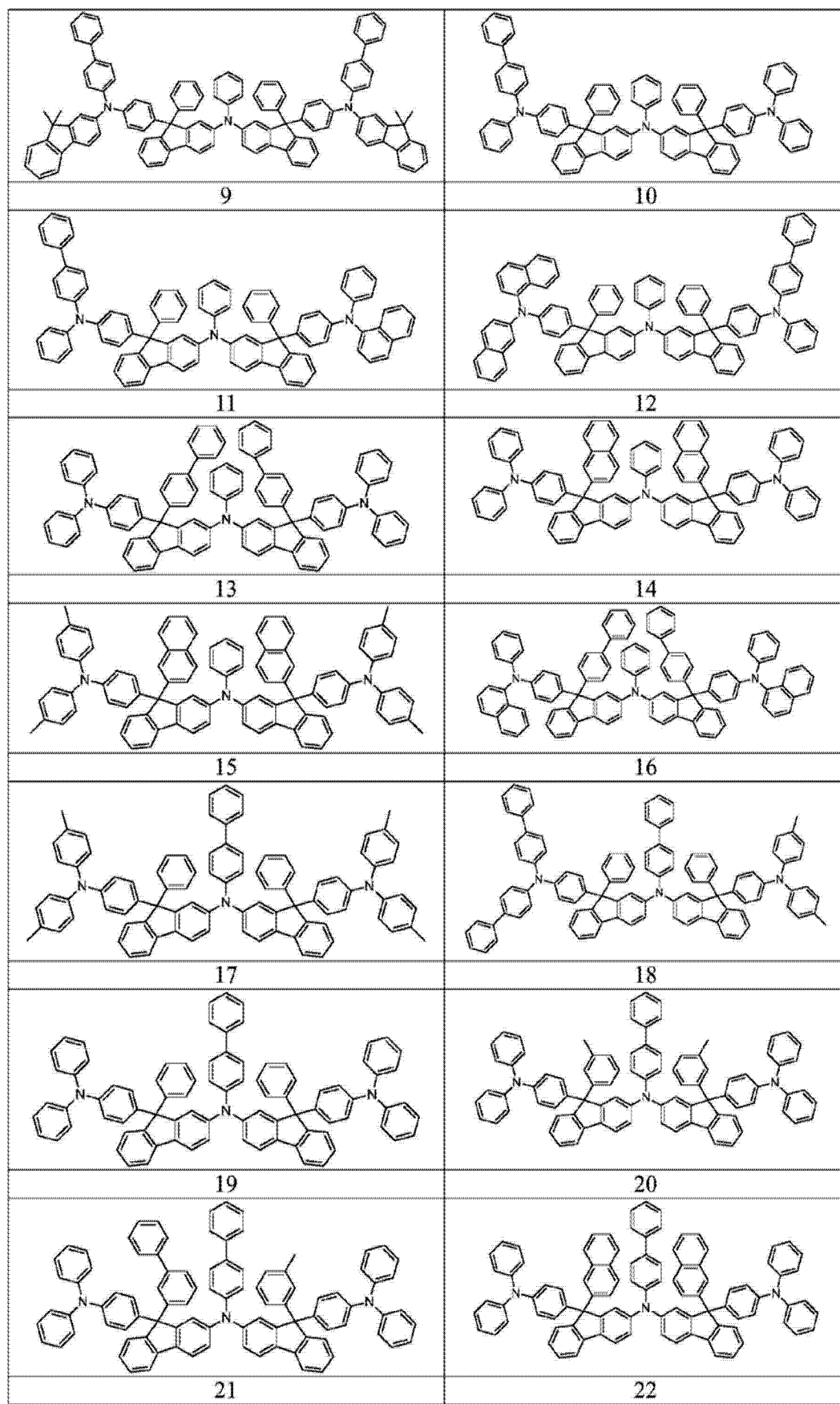


[0021] 进一步优选的,本发明的一种基于芴的空穴传输化合物,为下列结构式 1-34 的化合物

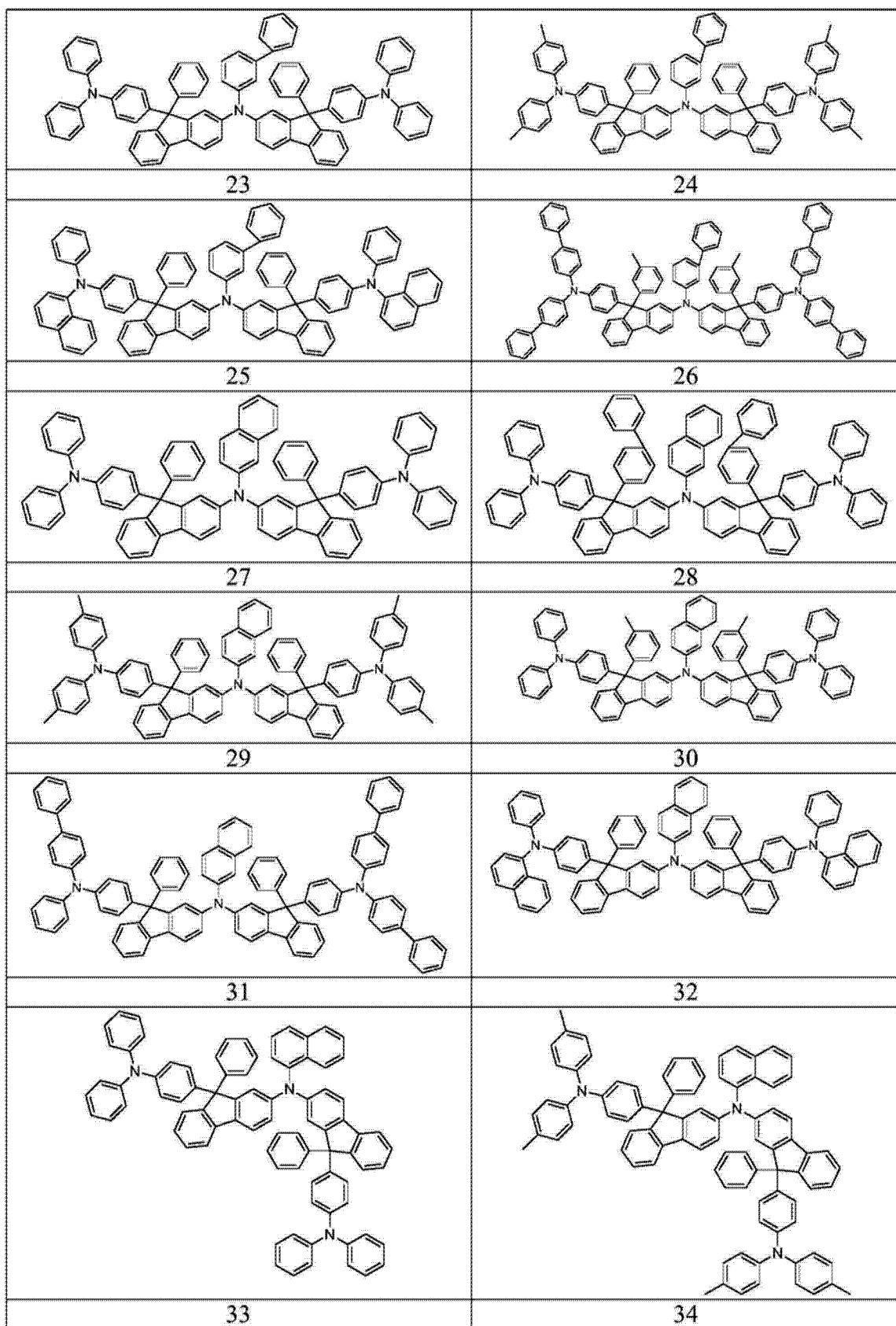
[0022]



[0023]



[0024]



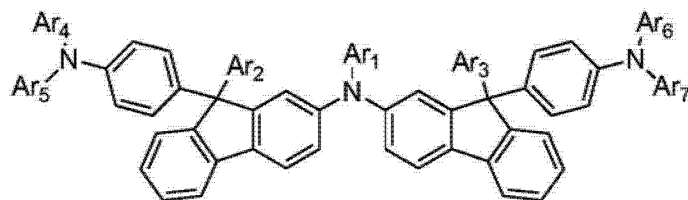
[0025] 本发明的基于芴的空穴传输化合物可以通过傅克反应, Suzuki 偶联和 Buchwald-Hartwig 反应制备得到。

[0026] 本发明的基于芴的空穴传输化合物可以应用在有机电致发光器件, 有机太阳能电

池,有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

[0027] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,该器件包含阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层和电子传输层中的一层或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如结构式 (I) 所述的有机电致发光化合物:

[0028]



结构式 I

[0029] 其中 Ar₁-Ar₇ 的定义如前所述;

[0030] 其中有机层为发光层和空穴传输层;

[0031] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层和电子传输层;

[0032] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层和电子注入层;

[0033] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和阻挡层;

[0034] 或者有机层为发光层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和阻挡层;

[0035] 或者有机层为发光层、空穴传输层、电子注入层和阻挡层;

[0036] 其中如结构式 (I) 所述的基于芴的空穴传输化合物所在的层为空穴传输层或者空穴注入层;

[0037] 其中如结构式 (I) 所述的基于芴的空穴传输化合物为结构式 1-34 的化合物。

[0038] 如结构式 I 所述的基于芴的空穴传输化合物可以单独使用,也可以和其他化合物混合使用;如结构式 I 所述的基于芴的空穴传输化合物可以单独使用其中的一种化合物,也可以同时使用结构式 I 中的两种或两种以上的化合物。

[0039] 本发明的有机电致发光器件,进一步优选的方式为,该有机电致发光器件包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极,其中空穴传输层中含有结构式 (I) 的化合物;进一步优选的,空穴传输层中的化合物为结构式 1-34 的化合物。

[0040] 本发明的有机电致发光器件有机层的总厚度为 1-1000nm,优选 50-500nm。

[0041] 本发明的有机电致发光器件在使用本发明具有结构式 I 的化合物时,可以使用搭配其他材料,如空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和激子阻挡层等,而获得蓝光、绿光、黄光、红光或者白光。

[0042] 本发明有机电致发光器件的空穴传输层和空穴注入层,所需材料具有很好的空穴传输性能,能够有效地把空穴从阳极传输到发光层上。除了上述具有结构式 (I) 所述化合物外,还可以包括其他小分子和高分子有机化合物,包括但不限于咔唑类化合物、三芳香胺化合物、联苯二胺化合物、芴类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯 (hexanitrihexatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌 (F4-TCNQ)、聚乙烯基咔唑、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。

[0043] 本发明的有机电致发光器件的发光层,具有很好的发光特性,可以根据需要调节

可见光的范围。除可以含有本发明的茈类化合物外,还可以含有如下化合物,包括但不限于萘类化合物、茈类化合物、茈类化合物、菲类化合物、屈类化合物、荧蒹类化合物、蒹类化合物、并五苯类化合物、茈类化合物、二芳乙烯类化合物、三苯胺乙烯类化合物、胺类化合物、呋唑类化合物、苯并咪唑类化合物、呋喃类化合物、金属有机荧光络合物、金属有机磷光络合物(如 Ir, Pt, Os, Cu)、聚乙烯呋唑、聚有机硅化合物、聚噻吩等有机高分子发光材料,它们可以单独使用,也可以多种混合物使用。发光层的膜厚优选为 10-50nm。

[0044] 本发明有机电致发光器件的有机电子传输材料要求具有很好的电子传输性能,能够有效地把电子从阴极传输到发光层中,具有很大的电子迁移率。可以选择如下化合物,但是不限于此,氧杂恶唑,噻唑类化合物,三氮唑类化合物,三氮嗪类化合物,三氮杂苯类化合物,喔啉类化合物,二氮蒽类化合物,含硅杂环类化合物,喹啉类化合物,菲啰啉类化合物,金属螯合物(如Alq3),氟取代苯类化合物,苯并咪唑类化合物。

[0045] 本发明有机电致发光器件的电子注入层,可以有效的把电子从阴极注入到有机层中,主要选自碱金属或者碱金属的化合物,或选自碱土金属或者碱土金属的化合物或者碱金属络合物,可以选择如下化合物,但是不限于此,碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物或者卤化物、碱土金属的氧化物或者卤化物、稀土金属的氧化物或者卤化物、碱金属或者碱土金属的有机络合物;优选为锂、氟化锂、氧化锂、氮化锂、8-羟基喹啉锂、铯、碳酸铯、8-羟基喹啉铯、钙、氟化钙、氧化钙、镁、氟化镁、碳酸镁、氧化镁,这些化合物可以单独使用也可以混合物使用,也可以跟其他有机电致发光材料配合使用。

[0046] 本发明的有机电致发光器件中有机层的每一层,可以通过真空蒸渡法、分子束蒸镀法、溶于溶剂的浸涂法、旋涂法、棒涂法或者喷墨打印等方式制备。对于金属电极可以使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

[0047] 器件实验表明,本发明如结构式(I)所述的基于芴的空穴传输化合物,具有较好热稳定性,高发光效率,高发光纯度,低驱动电压。采用该基于芴的空穴传输化合物制作的有机电致发光器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命长的优点。

附图说明

[0048] 图 1 为化合物 1 的氢核磁谱图。

[0049] 图2为化合物33的氢核磁谱图。

[0050] 图3为本发明的一种有机电致发光器件结构示意图

[0051] 其中,110 代表为玻璃基板,120 代表为阳极,130 代表为空穴传输层,140 代表为发光层,150 代表为电子传输层,160 代表为电子注入层,170 代表为阴极。

[0052] 图4为实施例3在20mA/cm²的电流密度下的发射光谱。

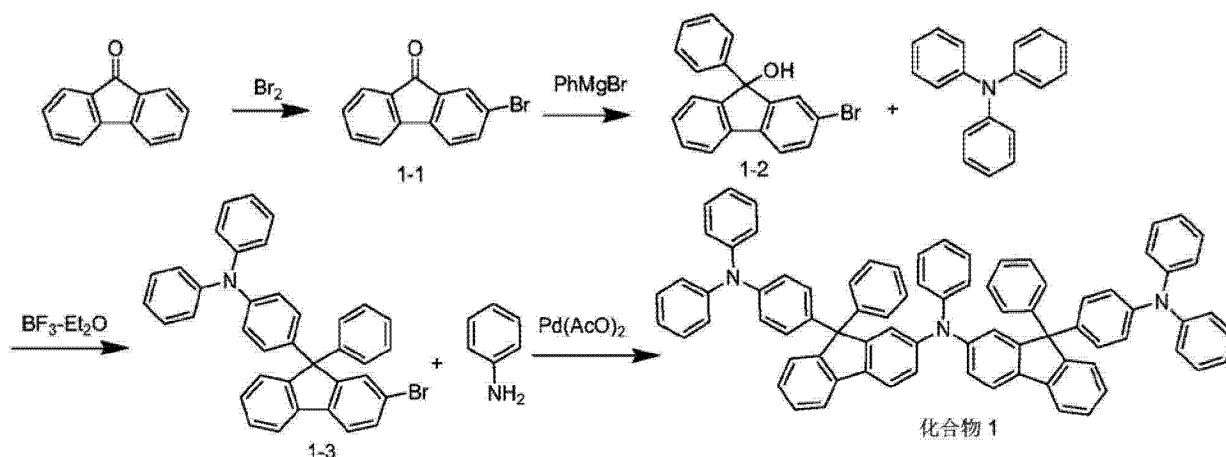
具体实施方式

[0053] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0054] 实施例 1

[0055] 化合物 1 的合成

[0056]



[0057] 化合物 1-1 的合成

[0058] 在反应瓶中,加入茚酮 (9g, 50mmol) 和水 (30ml), 加热到 80℃, 往反应瓶中缓慢加入液溴 (8.8g, 55mmol), 反应 4 小时, 加入 100ml 水和 100ml 10% 亚硫酸氢钠水溶液。过滤, 得到的固体用无水乙醇重结晶得到 11g 产品, 产率为 85%。

[0059] 化合物 1-2 的合成

[0060] 在反应瓶中, 加入化合物 1-1 (2.58g, 10mmol) 和 15ml 四氢呋喃, 在 0℃ 下滴加溶于四氢呋喃的苯基溴化镁格氏试剂 (12mmol), 加完缓慢升至室温反应 12 小时, 加入稀盐酸调节 $\text{PH} = 7$, 用乙酸乙酯萃取, 用无水硫酸镁干燥, 除去溶剂, 粗产品用硅胶柱层析得白色固体 2.3g 固体, 产率 89%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.67-7.69 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.33-7.41 (m, 6H), 7.24-7.29 (m, 5H), 2.51 (s, 1H)。

[0061] 化合物 1-3 的合成

[0062] 在反应瓶中, 加入化合物 1-2 (1.1g, 3.3mmol), 三苯胺 (1.5g, 6.1mmol) 和 15ml 二氯甲烷, 搅拌于室温下滴加 5 滴的三氟化硼乙醚溶液。反应 2 小时, 滴加乙醇猝灭反应, 除去溶剂, 粗产品用硅胶柱层析得白色固体 1g 白色固体, 产率 56%。

[0063] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.71-7.73 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H), 7.61-7.63 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 7.47-7.53 (m, 2H), 7.20-7.40 (m, 12H), 6.90-7.08 (m, 10H)。

[0064] 化合物 1 的合成

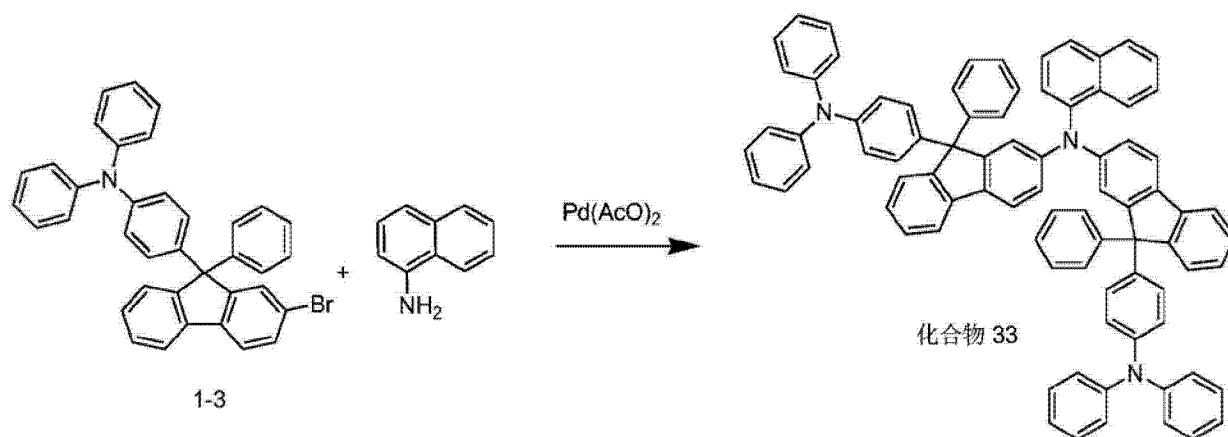
[0065] 在反应瓶中, 加入化合物 1-3 (560mg, 1mmol), 苯胺 (30mg, 0.32mmol), 叔丁醇钾 (330mg, 3mmol), 醋酸钯 (10mg), 2-(二环己基磷)-联苯 (30mg) 和 10ml 的甲苯在氮气保护下加入至 80℃ 反应 4 小时, 冷却, 除去溶剂, 粗产品用硅胶柱层析得白色固体 250mg 固体, 产率 74%。

[0066] ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 7.76-7.79 (m, 4H), 7.35-7.42 (m, 4H), 7.12-7.29 (m, 18H), 6.89-6.94 (m, 27H), 6.75-6.81 (m, 4H). ESI, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1060.5. 核磁谱图见图 1。

[0067] 实施例 2

[0068] 化合物 33 的合成

[0069]



[0070] 在反应瓶中,加入化合物 1-3 (550mg, 0.97mmol), 1-萘胺 (58mg, 0.41mmol), 叔丁醇钾 (330mg, 3mmol), 醋酸钯 (10mg), 2-(二环己基磷)-联苯 (30mg) 和 10ml 的甲苯在氮气保护下加入至 80℃ 反应 4 小时, 冷却, 除去溶剂, 粗产品用硅胶柱层析得白色固体 215mg 固体, 产率 47%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.75-7.78 (m, 2H), 7.67-7.69 (d, J = 8.4Hz, 1H), 7.59-7.62 (m, 2H), 7.46-7.48 (m, 2H), 6.99-7.36 (m, 44H), 6.76-6.88 (m, 8H). 核磁谱图见图 2.

[0071] 实施例 3

[0072] 有机电致发光器件的制备

[0073] 使用实施例 1 的化合物制备 OLED

[0074] 首先, 将透明导电 ITO 玻璃基板 110 (上面带有阳极 120) (中国南玻集团股份有限公司) 依次经: 去离子水, 乙醇, 丙酮和去离子水洗净, 再用氧等离子处理 30 秒。

[0075] 然后, 蒸镀化合物 1, 形成 60nm 厚的空穴传输层 130。

[0076] 然后, 在空穴传输层上蒸镀 30nm 厚的化合物 Alq₃ 作为发光层 140。

[0077] 然后, 在发光层上蒸镀 20nm 厚的 Alq₃ 作为电子传输层 150。

[0078] 最后, 蒸镀 1nm LiF 为电子注入层 160 和 100nm Al 作为器件阴极 170。

[0079] 所制备的器件用 Photo Research PR650 光谱仪测得在 7mA/cm² 的电流密度下的驱动电压为 3V, 图 4 表示本实施例的有机电致发光器件在 20mA/cm² 的电流密度下的发射光谱, 为绿色光谱。

[0080] 比较例 1

[0081] 首先, 将透明导电 ITO 玻璃基板 110 (上面带有阳极 120) (中国南玻集团股份有限公司) 依次经: 去离子水, 乙醇, 丙酮和去离子水洗净, 再用氧等离子处理 30 秒。

[0082] 然后, 蒸镀 NPB, 形成 60nm 厚的空穴传输层 130。

[0083] 然后, 在空穴传输层上蒸镀 30nm 厚的 Alq₃ 作为发光层 140。

[0084] 然后, 在发光层上蒸镀 20nm 厚的 Alq₃ 作为电子传输层 150。

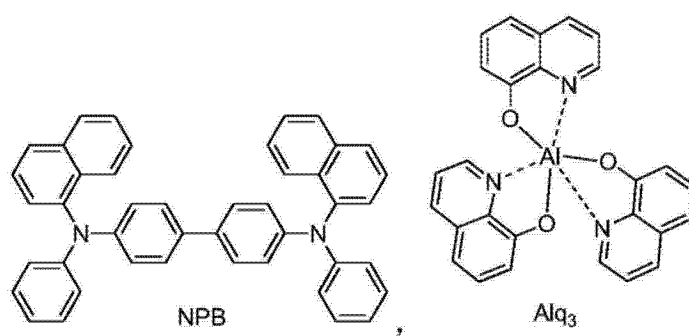
[0085] 最后, 蒸镀 1nm LiF 为电子注入层 160 和 100nm Al 作为器件阴极 170。

[0086] 所制备的器件用 Photo Research PR650 光谱仪测得在 7mA/cm² 的电流密度下的驱动电压为 4.5V, 发射绿光

[0087] 在相同的条件下, 应用本发明的有机电致发光化合物制备的有机电致发光器件的驱动电压低于比较例。如上所述, 本发明的化合物具有高的稳定性, 本发明制备的有机电致发光器件具有低驱动电压, 高的效率和光纯度。

[0088] 器件中所述结构式

[0089]



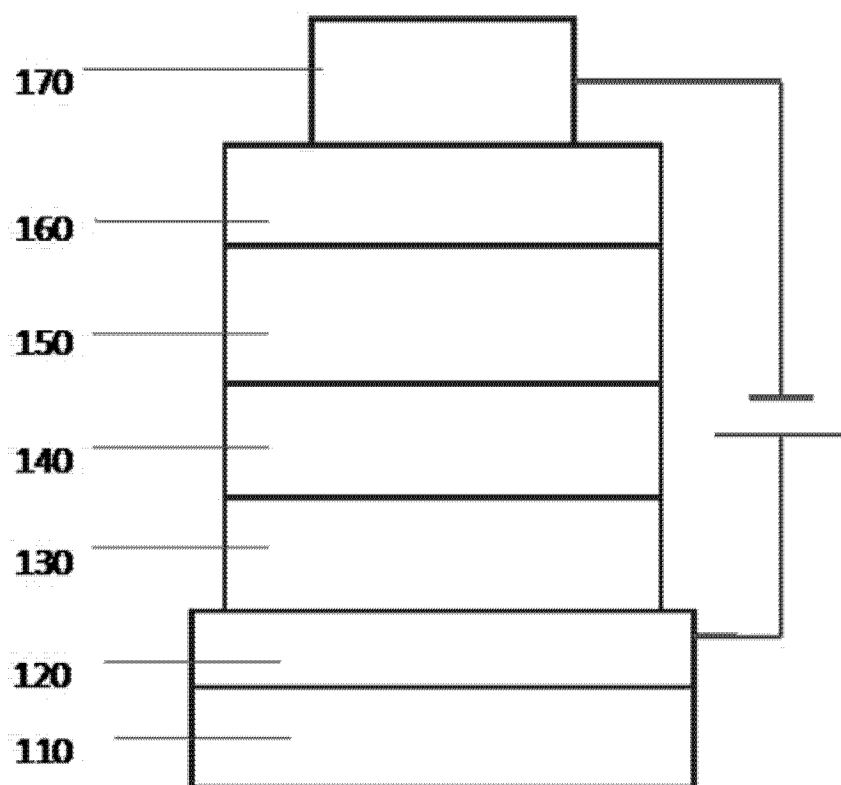


图 3

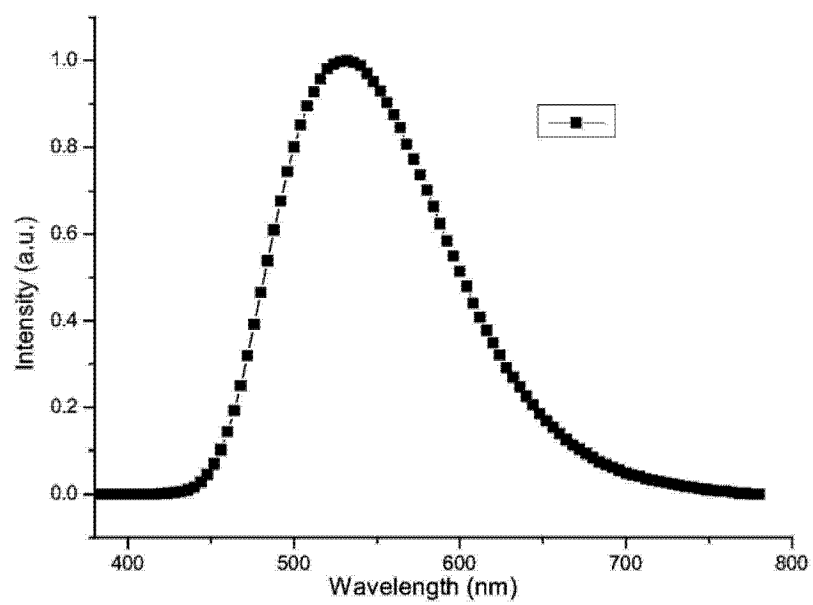


图 4

专利名称(译)	一种基于茚的空穴传输化合物		
公开(公告)号	CN104073248A	公开(公告)日	2014-10-01
申请号	CN201410292934.7	申请日	2014-06-25
[标]申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
[标]发明人	黄锦海 苏建华		
发明人	黄锦海 苏建华		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/61 C07C209/60 H01L51/50 H01L51/54 H01L51/46		
CPC分类号	Y02E10/549		
代理人(译)	于晓菁		
其他公开文献	CN104073248B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种如下结构式(I)基于茚的空穴传输化合物，该化合物具有较好热稳定性，高发光效率，高发光纯度，低驱动电压，可以用于制作机电致发光器件，应用于有机太阳能电池，有机薄膜晶体管或有机光感受器领域：

