



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102167971 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201110049992. 3

(22) 申请日 2011. 03. 02

(73) 专利权人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号

(72) 发明人 肖立新 胡双元 邢星 陈志坚

曲波 龚旗煌

(74) 专利代理机构 北京万象新悦知识产权代理

事务所 (普通合伙) 11360

代理人 贾晓玲

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0040131 A1, 2006. 02. 23, 说明书
13 页第 236 段-237 段, 240 段.

US 2006/0134425 A1, 2006. 06. 22, 说明书第
5 页第 3 段, 第 27 页第 79 段及第 81 段, 第 17 页
48 段, 第 18 页 52 段.

Tobat P. I. Saragi 等. Spiro Compounds
for Organic Optoelectronics. 《chemical
reviews》. 2007, 第 107 卷 (第 4 期), 1011-1065.

审查员 张慧慧

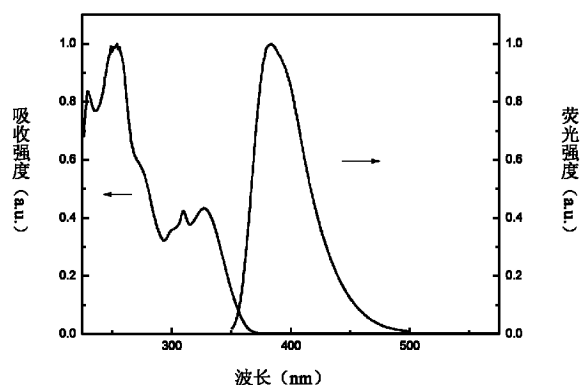
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

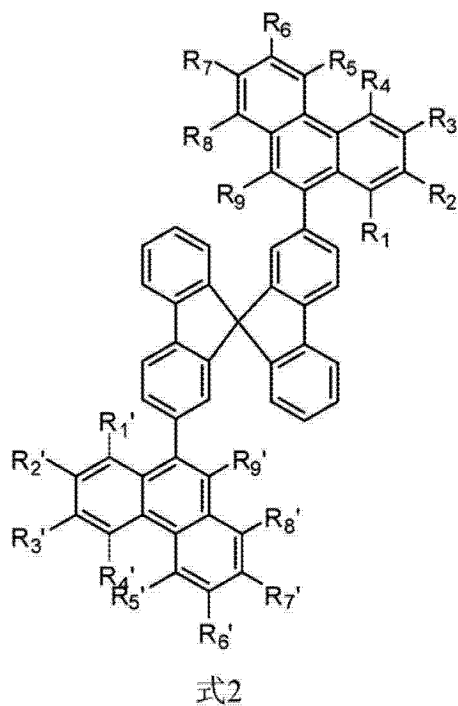
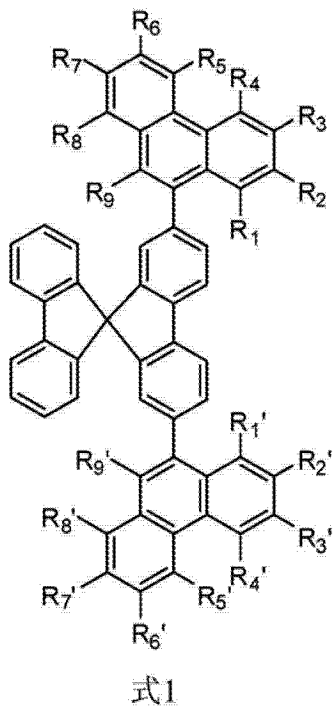
一种蓝色荧光发光材料及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种蓝色荧光发光材料及其应用。该材料采用螺二芴为中心, 连接两个菲基, 形成扭曲非平面结构, 有效避免了分子间的聚集, 具有较高的荧光量子效率。该材料具有很好的热稳定性和电致发光特性, 用作蓝色有机电致发光器件的发光层, 能得到色纯度和效率非常高的蓝光发射。



1. 一种蓝色荧光发光材料,如式 1 或式 2 所示:



式 1 和式 2 中, R1 ~ R9 和 R₁' ~ R₉' 为氢。

2. 权利要求 1 所述蓝色荧光发光材料作为有机电致发光材料的用途。
3. 一种蓝色有机电致发光器件,其特征在于,其发光层的材料为权利要求 1 所述的蓝色荧光发光材料。
4. 一种蓝色有机电致发光器件,其特征在于,其发光层掺杂使用如权利要求 1 所述的蓝色荧光发光材料。

一种蓝色荧光发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蓝色荧光发光材料,特别涉及一种用于有机电致发光器件(OLED)的蓝色荧光发光材料,以及该材料在蓝色荧光有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件被认为是下一代超薄平面显示设备的新星。由于其具有材料选择范围宽、响应速度快、面发光、全彩显示、驱动电压低、可实现柔性显示等诸多优点,必将成为液晶显示器、等离子体显示器等的强有力的竞争对手。虽然现在全世界有许多研究机构和公司投入了大量的精力去研究和开发有机电致发光器件,但是和人们的预期相比,其产业化程度还相差甚远,其中,只有小型的手机显示屏对有机电致发光技术应用较好。究其原因,在有机电致发光领域,尚有许多关键问题没有得到真正解决,如色纯度、发光稳定性、有缘驱动技术和封装技术等方面,还存在着一定的问题,使得有机电致发光器件的寿命短,效率较低。

[0003] 为了提升有机电致发光器件的性能,对发光材料的研究十分重要。选择发光材料必须满足以下几个要求:1、高量子效率的荧光特性;2、良好的半导体特性;3、良好的成膜性和热稳定性;4、良好的光稳定性。目前在 OLED 材料研究中,绿光和红光材料的性能已经非常出色,可以达到商品化的要求,而蓝光材料的研究则相对比较薄弱,这也制约着基于红绿蓝三原色发光的 OLED 全彩显示的发展。一般来说,由于蓝光材料具有较宽的带隙,很难同时满足蓝光材料对高效率和高色纯度的要求。如何做好这两个方面的平衡,成为开发优秀蓝光材料的关键。

[0004] 虽然目前已经有很多 OLED 蓝色发光材料,但是具有高效率和高色纯度的蓝光材料并不多见。

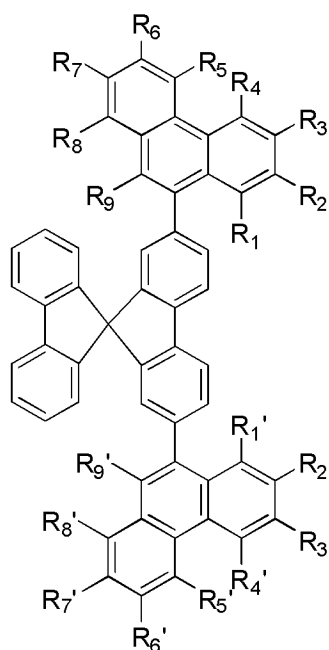
发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于提供一种可用作蓝色荧光发光材料的化合物,该化合物用于有机电致发光器件中,能得到色纯度和效率非常高的蓝光发射。

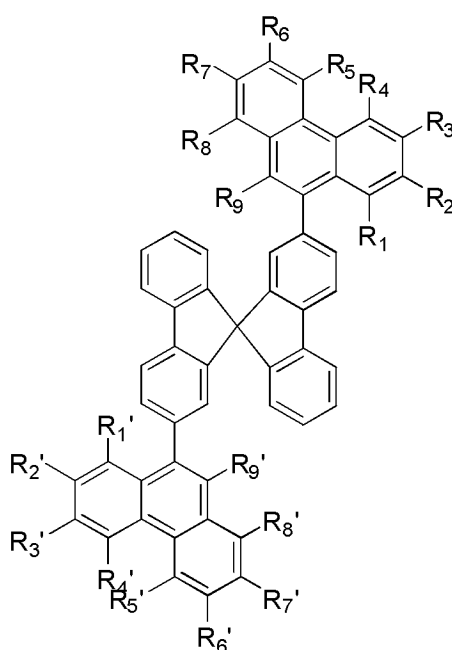
[0006] 本发明的第二个目的是提供上述蓝色荧光发光材料在有机电致发光器件中的应用。

[0007] 本发明的蓝色荧光发光材料,是结构式如式 1 或者式 2 所示的化合物,简称为 DPSBF:

[0008]



式 1



式 2

[0009]

[0010] 其中 $R_1 \sim R_9$ 和 $R_1' \sim R_9'$ 为氢, 以及四个碳以内的烷基, 含氧烷基。

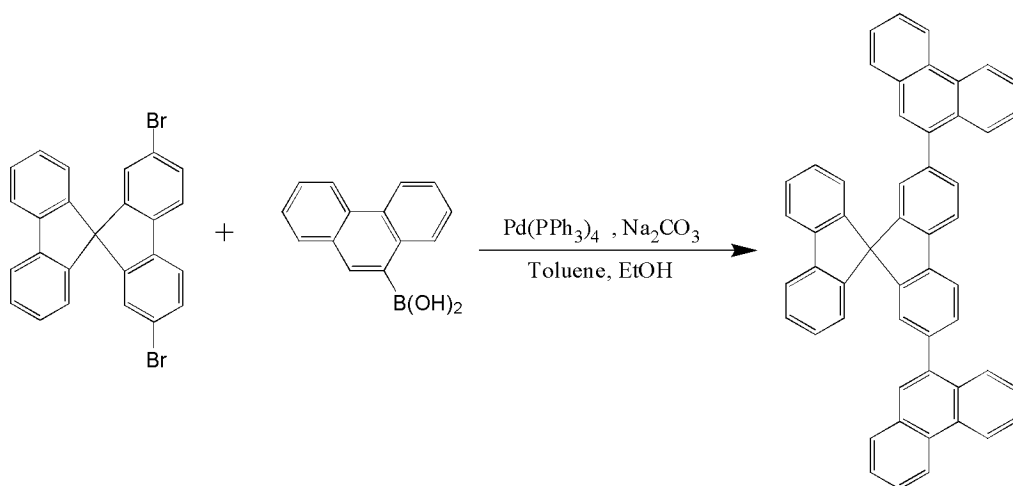
[0011] 上述蓝色荧光发光材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0012] 通过 2,7-二溴螺二芴或者 2,2'-二溴螺二芴和取代菲基-9-硼酸的 Suzuki 反应制得式 1 或者式 2 所示的化合物。

[0013] 其中, 在上述步骤中, 2,7-二溴螺二芴或者 2,2'-二溴螺二芴和取代菲基-9-硼酸是在氮气或惰性气体的保护下, 以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或醋酸钯为催化剂, 在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的条件下回流反应 12-36 小时。

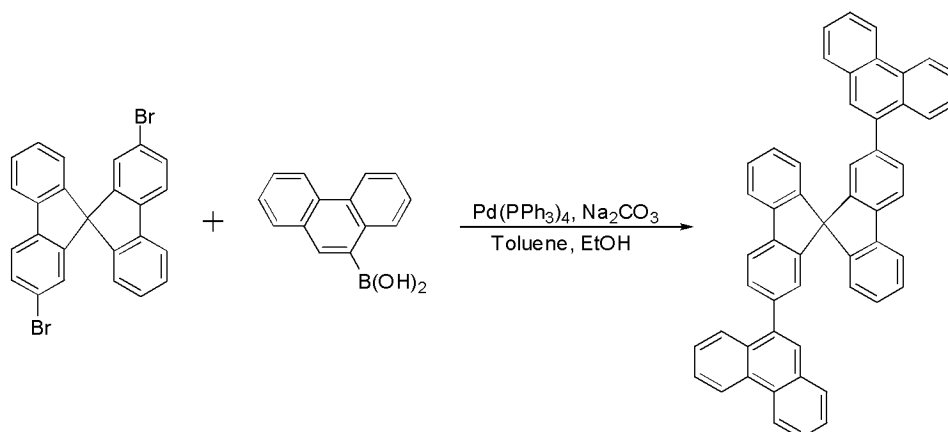
[0014] 以 $R_1 \sim R_9$ 和 $R_1' \sim R_9'$ 均为氢为例, 2,7-二溴螺二芴和取代菲基-9-硼酸制备第一蓝色荧光发光材料 DPSBF1 的反应流程如下 (a) 所示, 2,2'-二溴螺二芴和取代菲基-9-硼酸制备第二蓝色荧光发光材料 DPSBF2 的反应流程如下 (b) 所示:

[0015]



[0016]

(a)



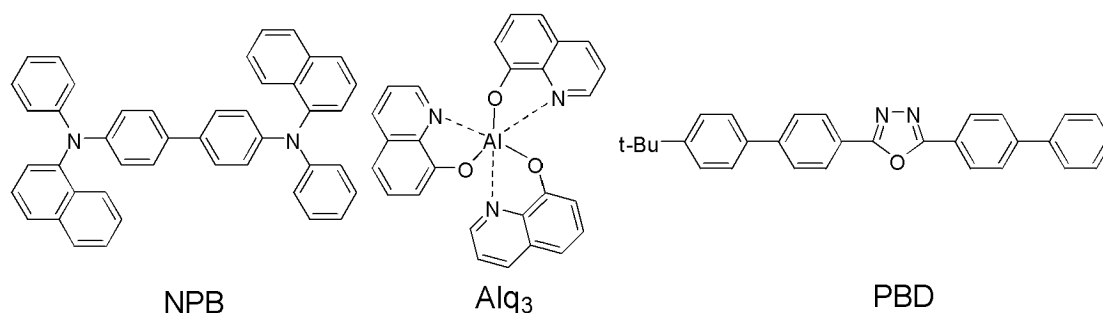
(b)

[0017] 反应流程

[0018] 要提高发光材料的色纯度,必须抑制分子内 π 共轭体系,降低共轭度。本发明采用非共平面的螺茛结构和共轭度较小的菲基相连接,得到了具有扭曲结构的蓝色荧光发光材料 DPSBF。该蓝色荧光发光材料具有很高的荧光量子效率和色纯度。

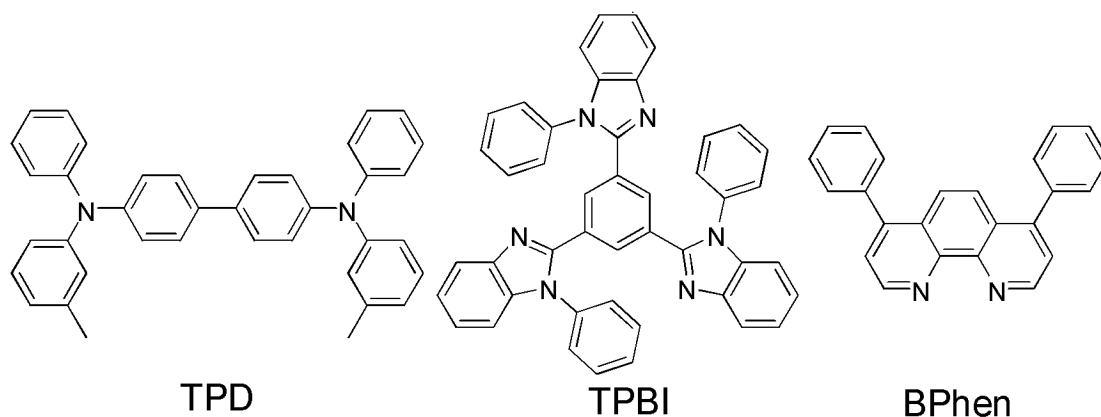
[0019] 本发明提供的上述蓝色荧光发光材料可用于蓝色有机电致发光器件的发光层。所制备的蓝色有机电致发光器件一般包括依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB),发光层(DPSBF 单独或者掺杂使用)、电子传输层(PBD)、电子传输层(Alq_3)、电子注入层(LiF)和阴极层(Al)。所有功能层均可采用真空蒸镀或者溶液成膜工艺。该器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示:

[0020]



[0021] 当然,本发明器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其他材料代替,比如空穴传输层可以用 TPD 等代替,电子传输层可以用 BPhen, TPBI 等代替。这些材料的分子结构式如下所示:

[0022]



[0023] 本发明的蓝色荧光材料应用于蓝色有机电致发光器件中, 显示出很高的色纯度, 该材料的主要优点在于:

[0024] 1) 该材料采用以螺二芐为中心, 连接两个菲基, 形成扭曲非平面结构, 有效避免了分子间的聚集, 具有较高的荧光量子效率, 以香豆素 C102 为基准, 测得化合物 (1) 在氯仿溶剂中的荧光量子效率为 0.94, 化合物 (2) 在氯仿溶剂中的荧光量子效率为 0.90。

[0025] 2) 该材料具有很好的热稳定性, 分解温度高达 400℃。

[0026] 该材料具有很好的电致发光特性, 以化合物 (1) 为发光材料制备的蓝色有机电致发光器件, 器件的发光波长为 436nm, CIE 坐标为 (0.15, 0.08), 非常接近 NTSC 的标准蓝色 (0.14, 0.08)。

附图说明

[0027] 图 1 为根据实施例 1 制备的 DPSBF1 在氯仿溶液中的紫外 - 可见吸收光谱和荧光发射光谱;

[0028] 图 2 为实施例 3 中以 DPSBF1 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 电流密度 - 亮度曲线;

[0029] 图 3 为实施例 3 中以 DPSBF1 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 电流效率 - 流明效率曲线;

[0030] 图 4 为实施例 3 中以 DPSBF1 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件在达到 100cd/m² 时的电致发光光谱图;

[0031] 图 5 为实施例 4 中以 DPSBF1 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 电流密度 - 亮度曲线;

[0032] 图 6 为实施例 4 中以 DPSBF1 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 电流效率 - 流明效率曲线;

[0033] 图 7 为实施例 4 中以 DPSBF1 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件在达到 100cd/m² 时的电致发光光谱图;

[0034] 图 8 为实施例 5 中以 DPSBF2 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件的电压 - 电流密度 - 亮度曲线;

[0035] 图 9 为实施例 5 中以 DPSBF2 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件的电流密度 - 电流效率 - 流明效率曲线;

[0036] 图 10 为实施例 5 中以 DPSBF2 作为蓝色荧光有机电致发光器件的发光层, 器件在

达到 100cd/m^2 时的电致发光光谱图。

具体实施方式

[0037] 以下各实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。

[0038] 实施例 1 蓝色荧光发光材料 DPSBF1 (式 1) 的制备及性质一

[0039] 1) 合成第一蓝色荧光发光材料 DPSBF1 (式 1)

[0040] 往三口烧瓶中加入 1.314g 2,7-二溴螺芴 (2.773mmol) 和 1.353g 菲-9-硼酸 (6.097mmol), 用混合溶剂溶解 (100mL 甲苯, 50mL 乙醇), 然后加入 50mL Na_2CO_3 水溶液 (2M), 通氮气搅拌 1h 以除去反应瓶中的氧气。然后加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.710g (0.614mmol), 强力搅拌下回流, 反应过程通过 TLC 控制。反应 24h 后, 往反应液中加入 50mL 去离子水, 过滤除去不溶物, 将水相和有机相分离, 水相用 CH_2Cl_2 萃取 (20mL 每次, 3 次), 将有机相混合以后减压蒸馏浓缩到约 5mL, 柱层析进行分离, 淋洗剂用 CH_2Cl_2 : hexane (1 : 4)。得到 1.362g 白色固体。粗产品在 CVD 中 280°C 升华提纯, 得到纯产品 0.865g (产率为 46.7%)。

[0041] ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, δ): 8.70 (d, 2H), 8.65 (d, 2H), 8.05 (d, 2H), 7.81 (d, 4H), 7.75 (d, 2H), 7.54-7.63 (m, 10H), 7.44 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.19 (t, 2H), 7.00 (d, 2H), 6.96 (s, 2H)。

[0042] 2) DPSBF1 的紫外-可见吸收光谱以及荧光光谱

[0043] 所制备的 DPSBF1 在溶液状态下紫外-可见吸收光谱如图 1 所示。该 DPSBF1 在氯仿溶液中的吸收谱有一个位于 254nm 的最大吸收峰, 同时在 310nm 和 327nm 处还有两个小峰, 对应分子中的菲基结构。该 DPSBF1 的荧光发射峰位于 383nm, 为蓝紫色发光。

[0044] 实施例 2 第二蓝色荧光发光材料 DPSBF2 (式 2) 的制备

[0045] 1) 合成第二蓝色荧光发光材料 DPSBF2 (式 2)

[0046] 往三口烧瓶中加入 1.015g 2,2'-二溴螺芴 (2.142mmol) 和 1.045g 菲-9-硼酸 (4.707mmol), 用混合溶剂溶解 (100mL 甲苯, 50mL 乙醇), 然后加入 50mL Na_2CO_3 水溶液 (2M), 通氮气搅拌 1h 以除去反应瓶中的氧气。然后加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.550g (0.474mmol), 强力搅拌下回流, 反应过程通过 TLC 控制。反应 24h 后, 往反应液中加入 50mL 去离子水, 过滤除去不溶物, 将水相和有机相分离, 水相用 CH_2Cl_2 萃取 (20mL 每次, 3 次), 将有机相混合以后减压蒸馏浓缩到约 5mL, 柱层析进行分离, 淋洗剂用 CH_2Cl_2 : hexane (1 : 4)。得到 1.151g 白色固体。粗产品在 CVD 中 280°C 升华提纯, 得到纯产品 0.635g (产率为 44.4%)。

[0047] ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, δ): 8.73 (d, 2H), 8.67 (d, 2H), 7.92 (d, 4H), 7.73 (s, 2H), 7.61-7.68 (m, 12H), 7.47 (t, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.25 (t, 2H), 7.08 (t, 2H), 7.02 (t, 2H)。

[0048] 实施例 3 第一蓝色荧光发光材料 DPSBF1 在有机电致发光器件中的应用一

[0049] 本实施例按照下述方法制备蓝色荧光有机电致发光器件:

[0050] a) 清洗 ITO (氧化铟锡) 玻璃: 分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 15 分钟, 然后在等离子体清洗器中处理 2 分钟;

[0051] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀或者溶液成膜空穴传输层 NPB, 厚度为 50nm;

[0052] c) 在空穴传输层 NPB 之上, 真空蒸镀发光层 DPSBF1, 厚度为 30nm;

[0053] d) 在发光层 DPSBF1 之上, 真空蒸镀电子传输层 PBD, 厚度为 10nm;

[0054] e) 在空穴阻挡层 PBD 之上, 真空蒸镀电子传输层 Alq_3 , 厚度 20nm;

[0055] f) 在电子传输层 Alq_3 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度 0.5nm;

[0056] g) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0057] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/DPSBF(30nm)/PBD(10nm)/ Alq_3 (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。以实施例 1 制备的 DPSBF1 作为该器件的发光层,该器件的电压-电流密度-亮度曲线如图 2 所示,电流密度-电流效率曲线如图 3 所示。器件的启亮电压为 5.5V,最大亮度达 1916cd/m^2 ,最大电流效率 1.24cd/A 。图 4 为该器件在 100cd/m^2 时的电致发光光谱图,CIE 坐标位于 (0.15,0.08)。

[0058] 实施例 4 第一蓝色荧光发光材料 DPSBF1 在有机电致发光器件中的应用二

[0059] 本实施例按照下述方法制备蓝色荧光有机电致发光器件:

[0060] a) 清洗 ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 15 分钟,然后在等离子体清洗器中处理 2 分钟;

[0061] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀或者溶液成膜空穴传输层 NPB,厚度为 50nm;

[0062] c) 在空穴传输层 NPB 之上,真空蒸镀发光层 DPSBF1,厚度为 30nm;

[0063] d) 在发光层 DPSBF1 之上,共同蒸镀电子传输层 PBD 和 Alq_3 ,控制 PBD 和 Alq_3 的速率比为 1:2,厚度为 30nm;

[0064] e) 在 PBD& Alq_3 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 0.5nm;

[0065] f) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0066] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/DPSBF(30nm)/PBD: Alq_3 (1:2,30nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。以实施例 1 制备的 DPSBF1 作为该器件的发光层,该器件的电压-电流密度-亮度曲线如图 5 所示,电流密度-电流效率曲线如图 6 所示。器件的启亮电压为 5V,最大亮度达到 3794cd/m^2 ,最大电流效率提高到 1.38cd/A 。图 7 为器件在 100cd/m^2 时的电致发光光谱图,CIE 坐标位于 (0.16,0.12)。

[0067] 实施例 5 第二蓝色荧光发光材料 DPSBF2 在有机电致发光器件中的应用三

[0068] 本实施例按照下述方法制备蓝色荧光有机电致发光器件:

[0069] a) 清洗 ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 15 分钟,然后在等离子体清洗器中处理 2 分钟;

[0070] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀或者溶液成膜空穴传输层 NPB,厚度为 50nm;

[0071] c) 在空穴传输层 NPB 之上,共同蒸镀发光层 DPSBF2 和 MADN,厚度为 10nm,MADN 的掺杂比例为 1%;

[0072] d) 在掺杂发光层 DPSBF2 和 MADN 之上,真空蒸镀电子传输层 PBD,厚度为 50nm;

[0073] e) 在电子传输层 PBD 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 0.5nm;

[0074] f) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0075] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/DPSBF:1%wtMADN(10nm)/PBD(50nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。以实施例 2 制备的 DPSBF2 为发光层,该器件的电压-电流密度-亮度曲线如图 5 所示,电流密度-电流效率曲线如图 6 所示。器件的启亮电压为 3V,最大亮度达到 800cd/m^2 ,最大电流效率提高到 1.97cd/A 。图 7 为器件在 100cd/m^2 时的电致发光光谱图,CIE 坐标位于 (0.15,0.08)。

[0076] 最后需要注意的是,公布实施例的目的在于帮助进一步理解本发明,但是本领域的技术人员可以理解:在不脱离本发明及所附的权利要求的精神和范围内,各种替换和修

改都是可能的。因此,本发明不应局限于实施例所公开的内容,本发明要求保护的范围以权利要求书界定的范围为准。

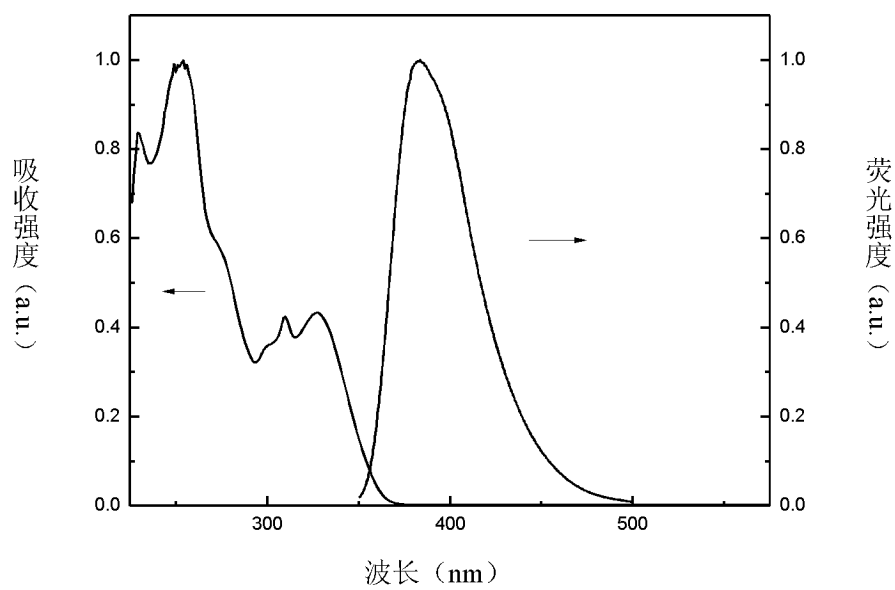


图 1

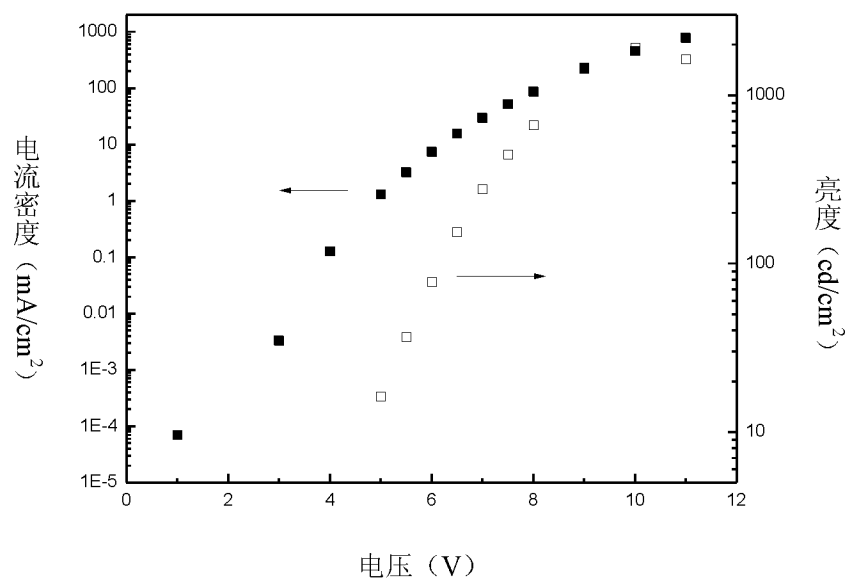


图 2

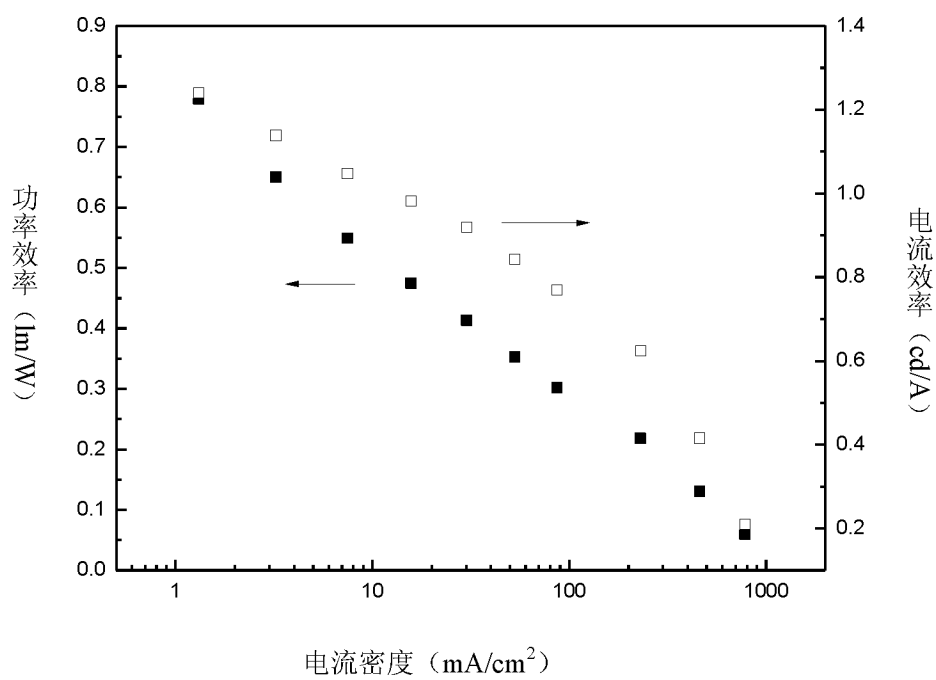


图 3

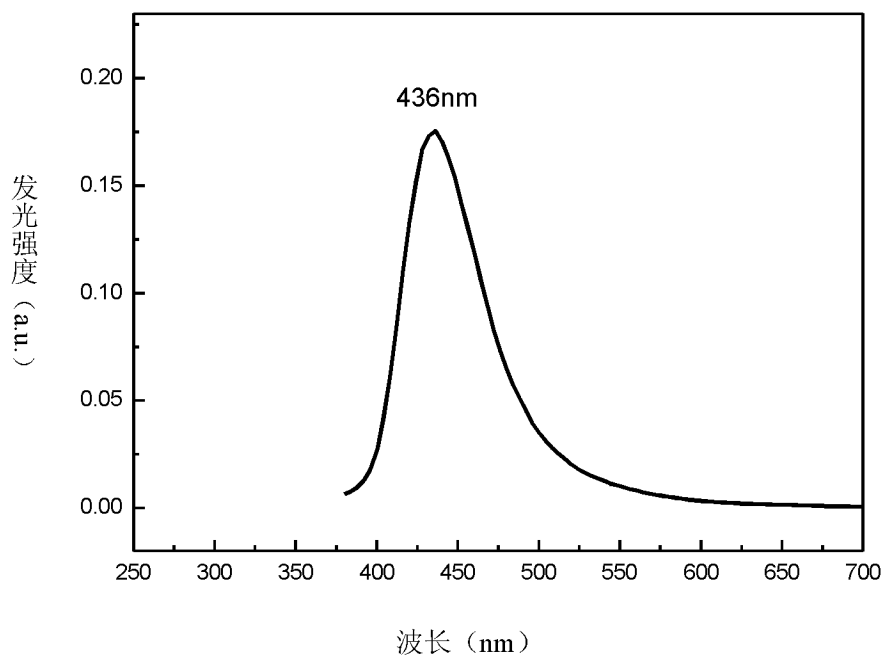


图 4

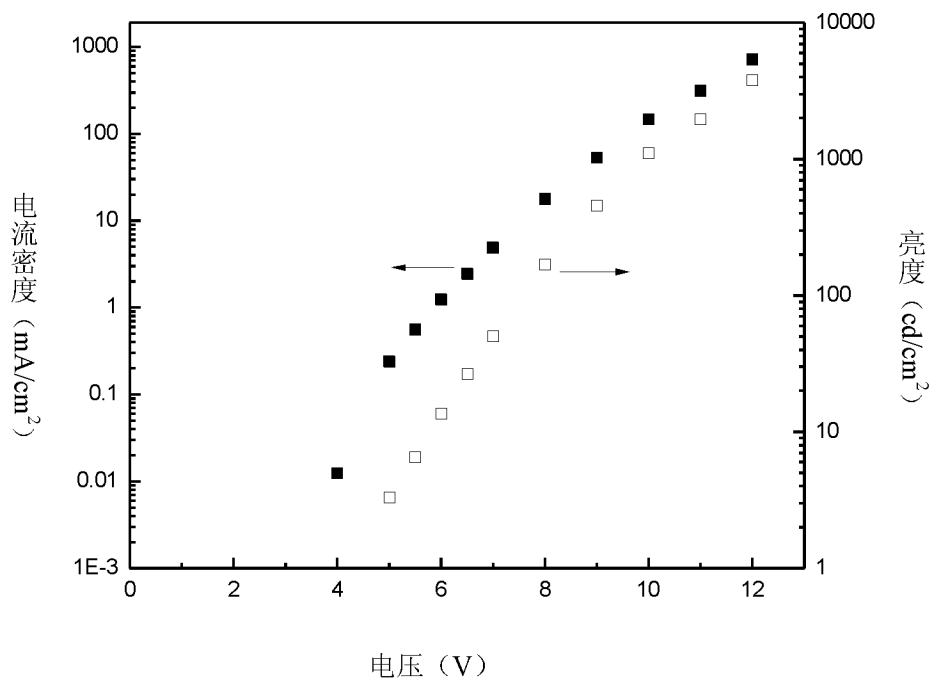


图 5

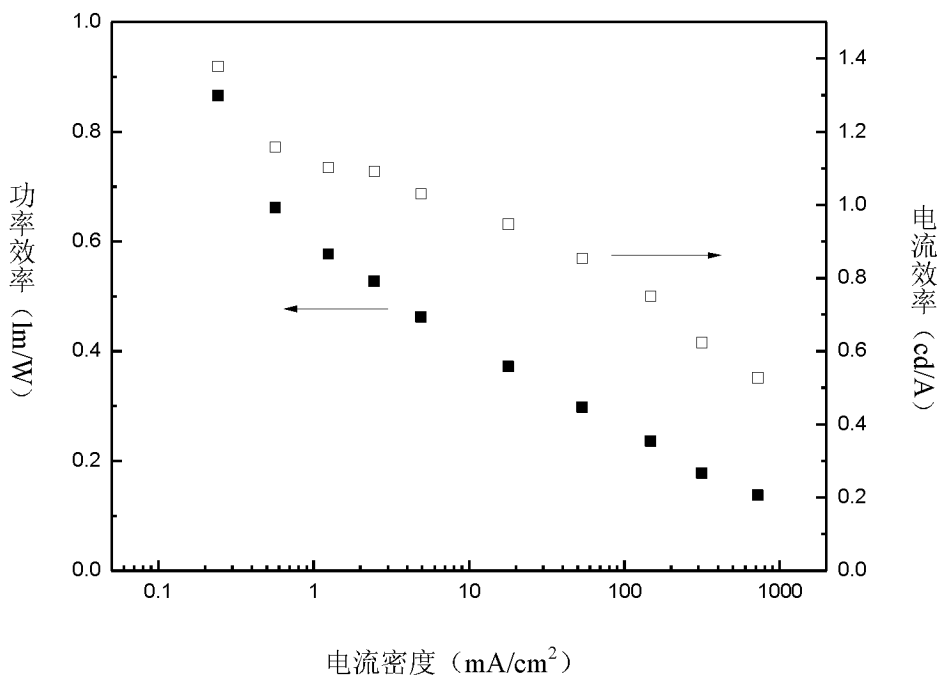


图 6

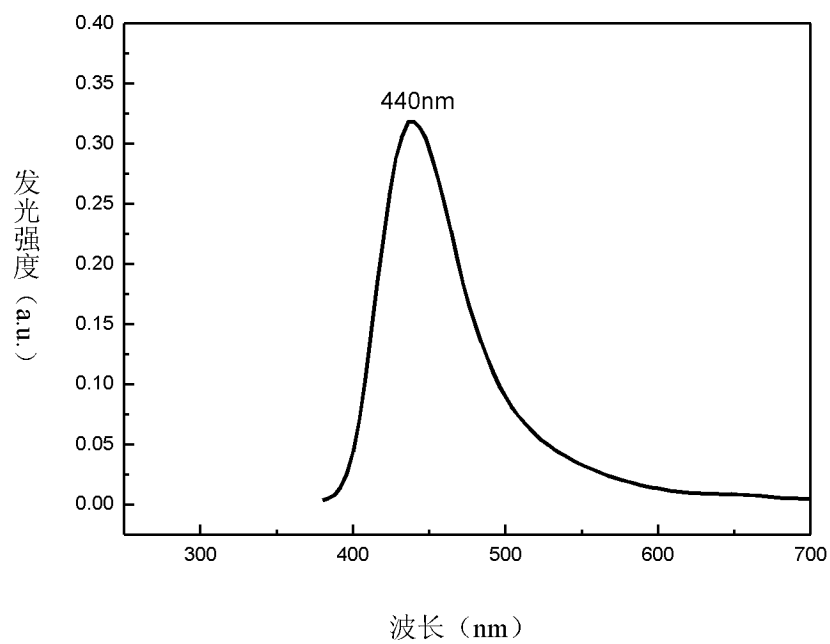


图 7

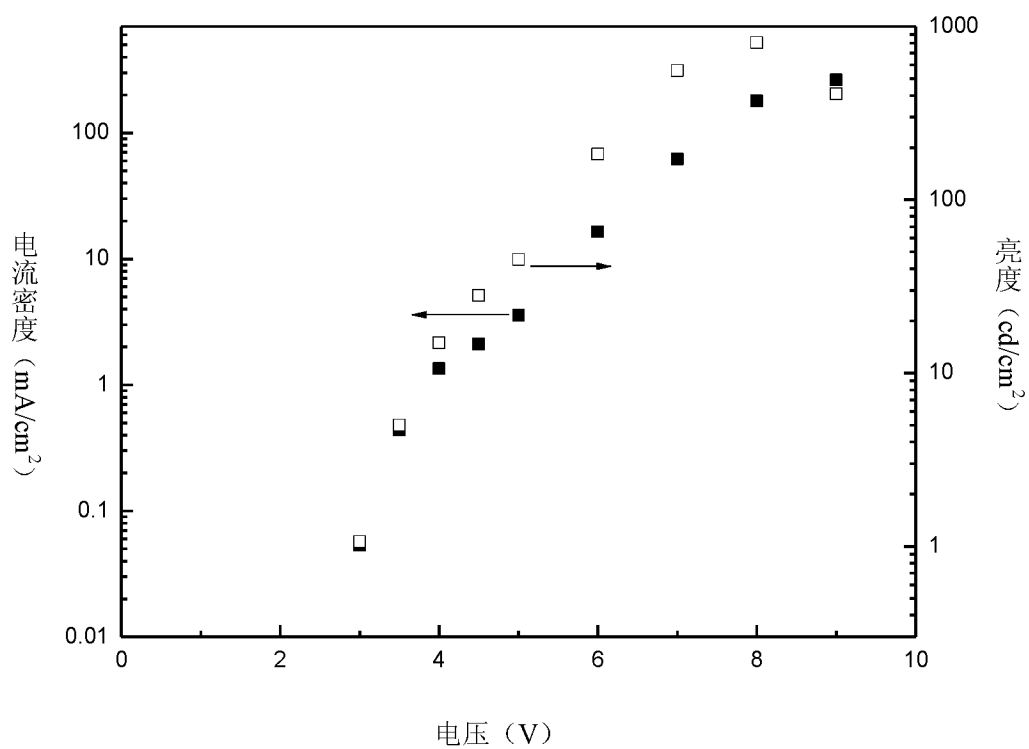


图 8

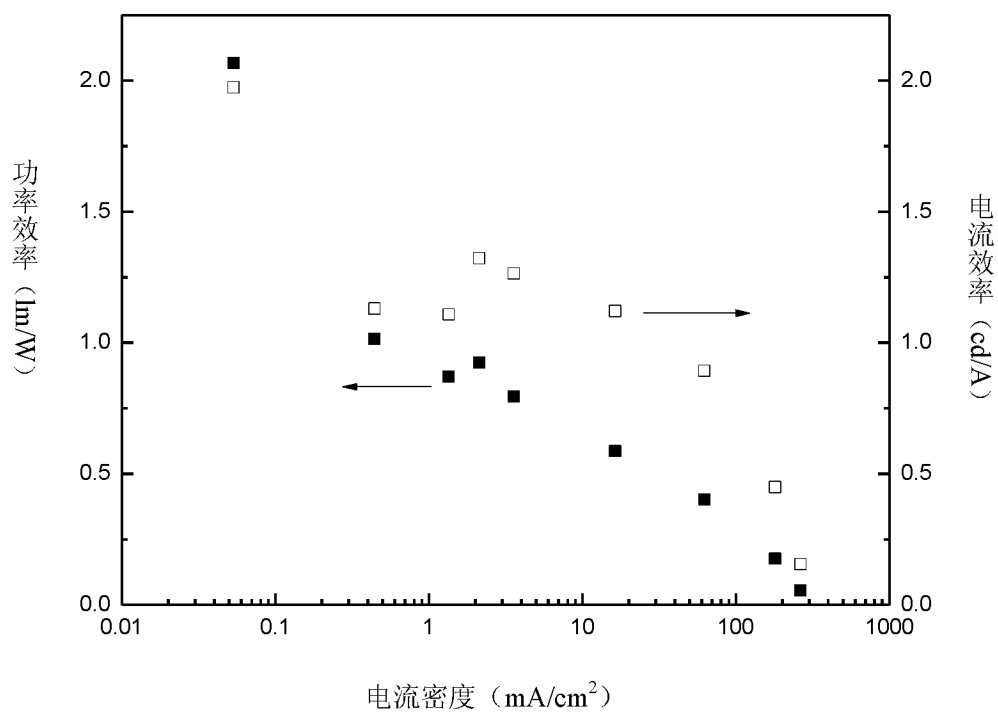


图 9

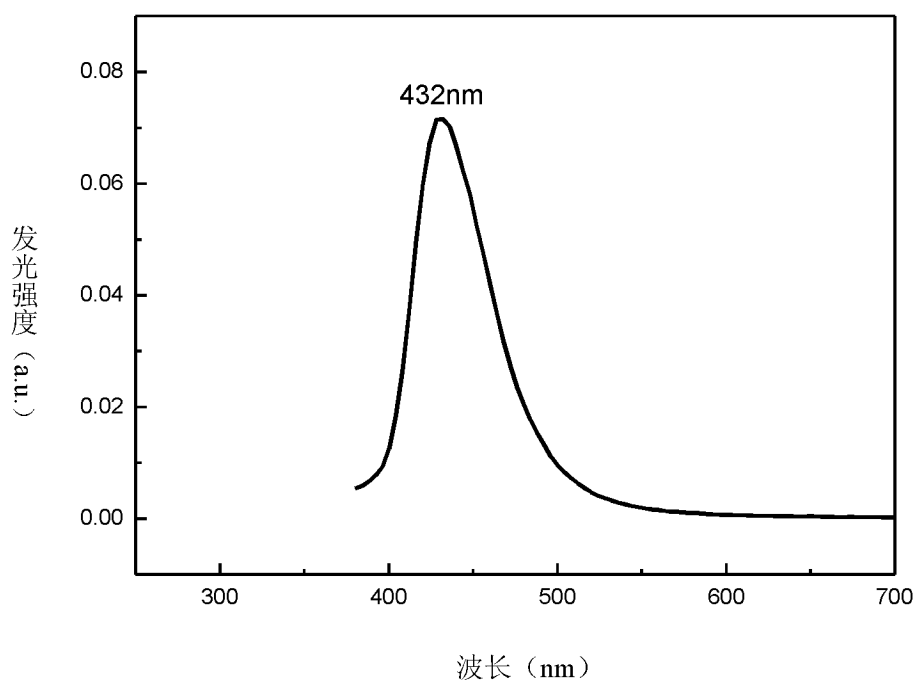


图 10

专利名称(译)	一种蓝色荧光发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN102167971B	公开(公告)日	2013-11-27
申请号	CN201110049992.3	申请日	2011-03-02
[标]申请(专利权)人(译)	北京大学		
申请(专利权)人(译)	北京大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京大学		
[标]发明人	肖立新 胡二元 邢星 陈志坚 曲波 龚旗煌		
发明人	肖立新 胡二元 邢星 陈志坚 曲波 龚旗煌		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	贾晓玲		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN102167971A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种蓝色荧光发光材料及其应用。该材料采用螺二苄为中心，连接两个菲基，形成扭曲非平面结构，有效避免了分子间的聚集，具有较高的荧光量子效率。该材料具有很好的热稳定性和电致发光特性，用作蓝色有机电致发光器件的发光层，能得到色纯度和效率非常高的蓝光发射。

