



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104342120 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201310336549. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 08. 05

C09K 11/06 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07D 401/14 (2006. 01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

H01L 51/54 (2006. 01)

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 张振华 王平 冯小明

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

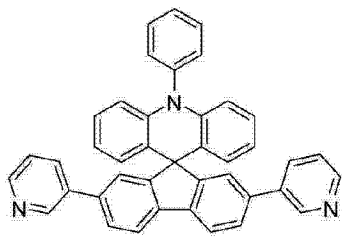
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件

(57) 摘要

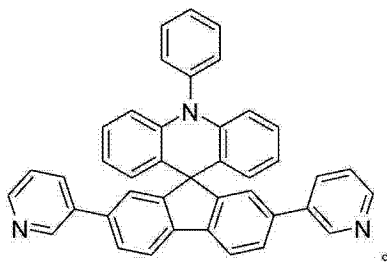
本发明提供了一种有机半导体材料，所述有机半导体材料的化学式如下所示：



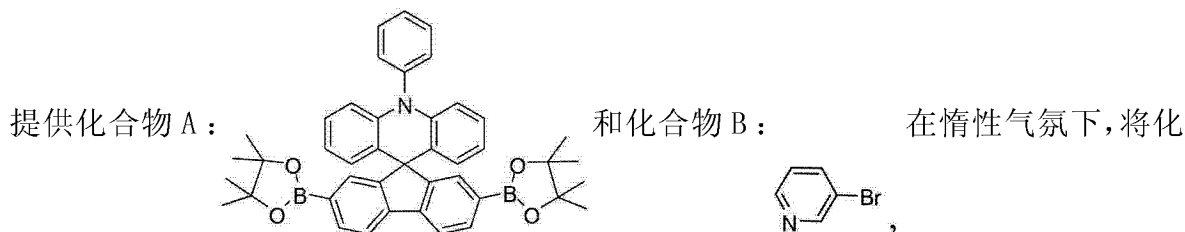
本发明有机半导

体材料具有双极性载流子传输能力，使在发光层中的空穴和电子传输平衡；同时还具有较高的三线态能级及优良的热稳定性能，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高了发光效率；本发明还提供了该有机半导体材料的制备方法，以及包含该有机半导体材料的电致发光器件。

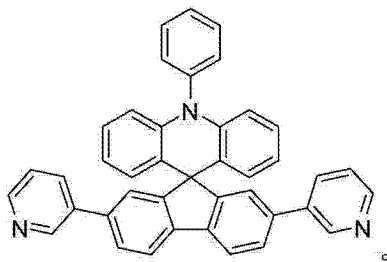
1. 一种有机半导体材料,其特征在于,所述有机半导体材料的化学式如下所示:



2. 一种有机半导体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:



合物 A 与化合物 B 按照摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,所述催化剂为有机钯或者有机钯与有机膦配体的混合物,停止反应得到有机半导体材料的化学式如下所示:



3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述有机半导体材料的制备方法进一步包括后处理步骤,所述后处理步骤具体为:将停止反应得到有机半导体材料用二氯甲烷进行萃取,合并有机相后采用无水硫酸镁干燥,并采用石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂作为淋洗液经硅胶层分离提纯,真空干燥即得目标产物。

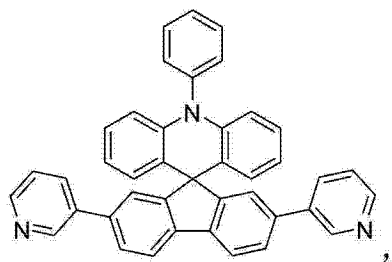
4. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

5. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,所述碱溶液中的溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1 ~ 50:1。

6. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述有机钯为双三苯基膦二氯化钯、四三苯基膦钯、醋酸钯和三邻甲苯基膦混合物或者三二氯苄基丙酮二钯和 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯混合物,其中,膦配体的摩尔量为有机钯摩尔量的 4 ~ 8 倍。

7. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

8. 一种电致发光器件,其特征在于,包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层,所述发光层为主体材料和客体材料的混合物,其中主体材料如下所示的有机半导体材料:



客体材料为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合

铱、[二(2',4'-二氟苯基)吡啶][四(1-吡啶基)硼]合铱或者[二(2',4'-二氟苯基)吡啶](四唑吡啶)合铱。

9. 如权利要求8所述的电致发光器件,其特征在于,所述主体材料与所述客体材料的质量百分比为5%~25%。

10. 如权利要求8所述的电致发光器件,其特征在于,所述阳极材料为氧化铟锌或氧化锌铝,阴极为金属铝、银、金或镍。

一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于光电材料领域，具体涉及一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富，容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点，被誉为“21 世纪平板显示技术”，成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体，因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获，从而实现 100% 的内量子效率。然而，由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长，导致不需要的三线态 - 三线态 (T_1-T_1) 在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题，研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。

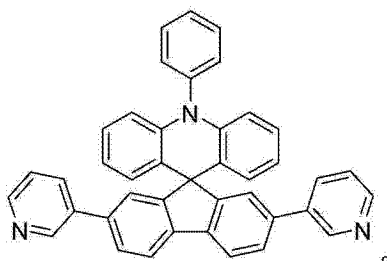
[0003] 近年来，绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率。而高效的蓝色磷光器件却很少，主要原因是缺乏同时具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级 (E_T) 的主体材料。

发明内容

[0004] 为解决上述问题，本发明提供了一种有机半导体材料，该有机半导体材料具有双极性载流子传输能力，使在发光层中的空穴和电子传输平衡；同时还具有较高的三线态能级及优良的热稳定性能，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高了发光效率，本发明有机半导体材料为双极性蓝光磷光主体材料提供了新的可选择的品种。本发明还提供了该有机半导体材料的制备方法，以及包含该有机半导体材料的电致发光器件。

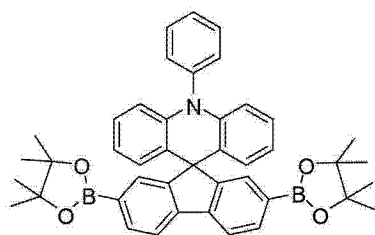
[0005] 一方面，本发明提供了一种有机半导体材料，所述有机半导体材料的化学式如下所示：

[0006]



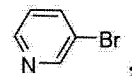
[0007] 第二方面，本发明提供了一种有机半导体材料的制备方法，包括如下步骤：

[0008] 提供化合物 A :



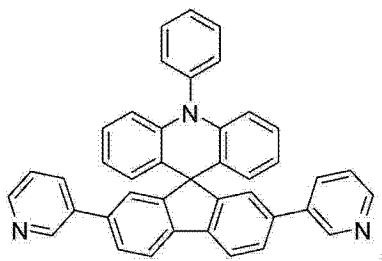
和化合物 B :

在惰性气氛下,



将化合物 A 与化合物 B 按照摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,所述催化剂为有机钯或者有机钯与有机膦配体的混合物,停止反应得到有机半导体材料的化学式如下所示:

[0009]



[0010] 优选地,所述有机半导体材料的制备方法进一步包括后处理步骤,所述后处理步骤具体为:将停止反应得到有机半导体材料用二氯甲烷进行萃取,合并有机相后采用无水硫酸镁干燥,并采用石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂作为淋洗液经硅胶层分离提纯,真空干燥即得目标产物。

[0011] 优选地,所述有机溶剂选自甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

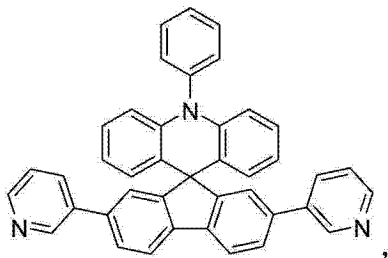
[0012] 优选地,所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,所述碱溶液中的溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1 ~ 50:1。

[0013] 优选地,所述有机钯为双三苯基膦二氯化钯、四三苯基膦钯、醋酸钯和三邻甲苯基膦混合物或者三二氯苄基丙酮二钯和 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯混合物。其中,膦配体的摩尔量为有机钯摩尔量的 4 ~ 8 倍。

[0014] 优选地,所述的有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0015] 第三方面,本发明提供了一种电致发光器件,包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层,所述发光层为主体材料和客体材料的混合物,其中主体材料如下所示的

有机半导体材料:



客体材料为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)

吡啶甲酰合铱、[二(2',4'-二氟苯基)吡啶][四(1-吡啶基)硼]合铱或者[二(2',4'-二氟苯基)吡啶](四唑吡啶)合铱。

[0016] 优选地,所述主体材料与所述客体材料的质量百分比为 5% ~ 25%。

[0017] 优选地,阳极材料为氧化铟锌或氧化锌铝,阴极为金属铝、银、金或镍。

[0018] 本发明提供了一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件,具有以下有益效

果：具有双极性载流子传输能力，使在发光层中的空穴和电子传输平衡；同时还具有较高的三线态能级及优良的热稳定性能，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高了发光效率，合成方法简单易行，可用于蓝光磷光主体材料。

附图说明

[0019] 图 1 是以实施例 1 中制得的有机半导体材料为主体材料制得的有机电致发光器件的结构示意图；

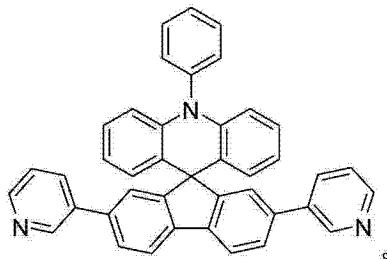
[0020] 图 2 是实施例 1 中制得的有机半导体材料的热失重分析图。

具体实施方式

[0021] 为了更好地理解本发明的内容，下面通过具体的实例和图例来进一步说明本发明的技术案，具体包括材料制备和器件制备，但这些实施实例并不限制本发明，其中单体 A、单体 B 均从市场上购买得到。

[0022] 本发明提供了一种有机半导体材料，所述有机半导体材料的化学式如下所示：

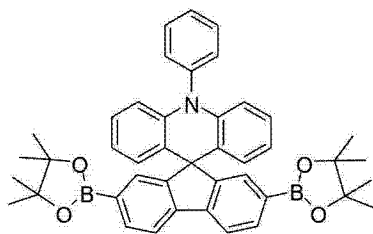
[0023]



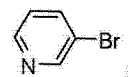
[0024] 该有机半导体材料具有双极性载流子传输能力，使在发光层中的空穴和电子传输平衡；同时还具有较高的三线态能级及优良的热稳定性能，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高了发光效率，因此本发明有机半导体材料具有双极性蓝光磷光主体材料。

[0025] 本发明提供了一种有机半导体材料的制备方法，包括如下步骤：

[0026] 提供化合物 A：



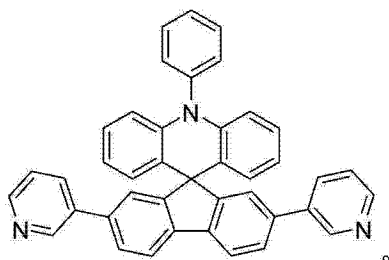
和化合物 B：



在惰性气氛下，

将化合物 A 与化合物 B 按照摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时，停止反应得到有机半导体材料的化学式如下所示：

[0027]



[0028] 所述有机半导体材料的制备方法进一步包括后处理步骤,所述后处理步骤具体为:将停止反应得到有机半导体材料用二氯甲烷进行萃取,合并有机相后采用无水硫酸镁干燥,并采用石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂作为淋洗液经硅胶层分离提纯,真空干燥即得目标产物。

[0029] 石油醚和乙酸乙酯的体积比为 10:1 ~ 8:1 ;

[0030] 真空干燥的条件为在 50 ~ 70℃干燥 12 ~ 24 小时 ;

[0031] 所述有机溶剂选自甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

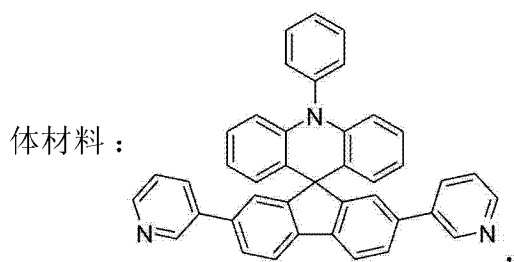
[0032] 所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,所述碱溶液中的溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1 ~ 50:1。

[0033] 所述有机钯为双三苯基膦二氯化钯、四三苯基膦钯、醋酸钯和三邻甲苯基膦混合物或者三二氯苄基丙酮二钯和 2- 双环己基膦 -2', 6' - 二甲氧基联苯混合物。其中,膦配体的摩尔量为有机钯摩尔量的 4 ~ 8 倍。

[0034] 所述的有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0035] 采用了较简单的合成路线,从而减少工艺流程,原材料价廉易得,使得制造成本降低。

[0036] 本发明提供了一种电致发光器件,包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层,所述发光层为主体材料和客体材料的混合物,其中主体材料如下所示的有机半导



客体材料为双 (4, 6- 二氟苯基吡啶 -N, C2) 吡啶甲酰

合铱、[二 (2', 4' - 二氟苯基) 吡啶] [四 (1- 吡唑基) 硼] 合铱或者 [二 (2', 4' - 二氟苯基) 吡啶] (四唑吡啶) 合铱。

[0037] 所述客体材料与所述主体材料的质量百分比为 5% ~ 15%。

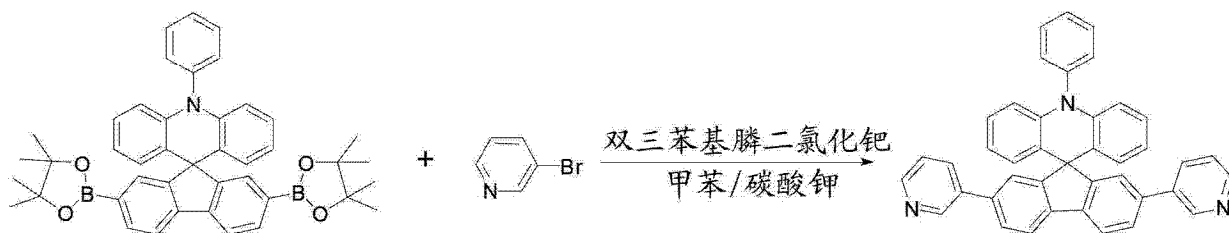
[0038] 阳极材料为氧化镉锌或氧化锌铝,阴极为金属铝、银、金或镍。

[0039] 基于该材料的有机发光器件发射蓝光,且发光效率高。

[0040] 实施例 1 :

[0041] 10- 苯基 -2', 7' - 二 (吡啶 -3- 基) -10H- 螺 [吡啶 -9, 9' - 芴] 的制备过程制备步骤如下 :

[0042]



[0043] 在氩气保护下,将 10-苯基-2',7'-二(频哪醇硼酸酯)-10H-螺[吡啶-9,9'-茱](132mg, 0.2mmol)、3-溴吡啶(64mg, 0.4mmol)加入盛有 10ml 甲苯溶剂的烧瓶中,充分溶解后将碳酸钾(2mL, 2mol/L)溶液加入到烧瓶中,抽真空除氧并充入氩气,然后加入双三苯基膦二氯化钯(5.6mg, 0.008mmol);将烧瓶加热到 100℃进行 Suzuki 耦合反应 24h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,得到该 10-苯基-2',7'-二(吡啶-3-基)-10H-螺[吡啶-9,9'-茱]有机半导体材料,然后采用石油醚:乙酸乙酯体积比为 10:1 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下 50℃干燥 24h。产率为 83%。

[0044] 实验测试数据:质谱: m/z 561.2 (M^+);元素分析(%) $C_{41}H_{27}N_3$:理论值:C87.67, H4.85, N7.48;实测值:C87.74, H4.79, N7.45。

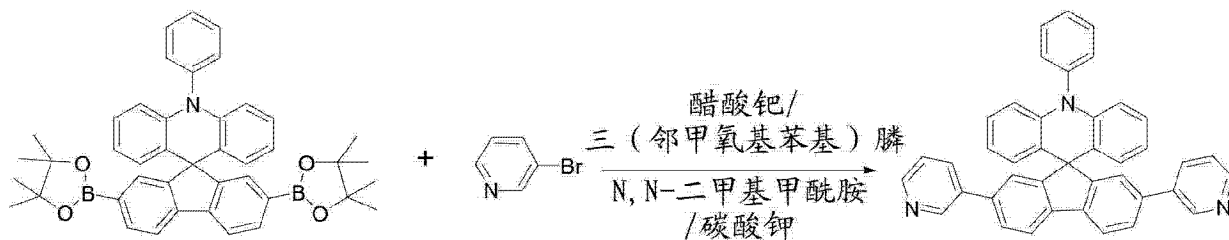
[0045] 参见附图 2 是本实施例制备的有机半导体材料的热失重分析图,热失重曲线(TGA)测试在 TA SDT2960instruments 上进行,在氮气流保护下,升温速度为 10K/min。由图可以看出 5% 的热失重温度是 385℃。

[0046] 通过测试低温磷光光谱,仪器为 FS 组合式荧光/磷光光谱仪,以考察其三线态发射特性。在 77K 的液氮下,材料表现出很强的蓝光磷光发射,发射峰在 453nm,相应的三线态能量为 2.74eV,大大高于磷光材料 FIrpilic 的三线态能量(2.62eV),测试数据结果表明我们的材料可作为蓝色磷光主体材料。

[0047] 实施例 2:

[0048] 10-苯基-2',7'-二(吡啶-3-基)-10H-螺[吡啶-9,9'-茱]的制备过程制备步骤如下:

[0049]



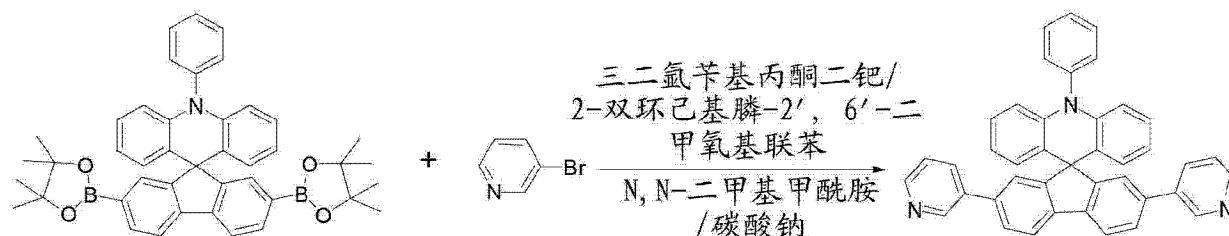
[0050] 在氮气和氩气混合气保护下,10-苯基-2',7'-二(频哪醇硼酸酯)-10H-螺[吡啶-9,9'-茱](198mg, 0.3mmol)、3-溴吡啶(114mg, 0.72mmol)和 12mLN,N-二甲基甲酰胺加入 50mL 规格的两口瓶中,充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约 20min 后,然后将四三苯基膦钯(4mg, 0.003mmol)加入其中,充分溶解后再加入碳酸氢钠(3mL, 2mol/L)溶液。再充分通氮气和氩气的混合气排空气约 10min 后,将两口瓶加入到 70℃进行 Suzuki 耦合反应 48h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,得到该 10-苯基-2',7'-二(吡啶-3-基)-10H-螺[吡啶-9,9'-茱]

有机半导体材料,然后采用石油醚:乙酸乙酯体积比为 10:1 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下 50℃干燥 24h。产率为 85%。

[0051] 实施例 3:

[0052] 10-苯基-2',7'-二(吡啶-3-基)-10H-螺[呋啶-9,9'-茱]的制备过程制备步骤如下:

[0053]

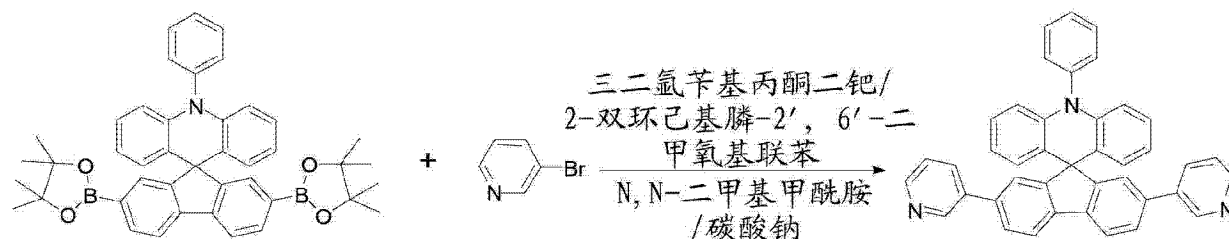


[0054] 在氮气保护下,将 10-苯基-2',7'-二(频哪醇硼酸酯)-10H-螺[呋啶-9,9'-茱](198mg, 0.3mmol)、3-溴吡啶(109mg, 0.69mmol)、醋酸钯(3.5mg, 0.015mmol)和三(邻甲氧基苯基)膦(21mg, 0.06mmol)加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钾(3mL, 2mol/L)溶液,随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 130℃进行 Suzuki 耦合反应 12h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,得到该 10-苯基-2',7'-二(吡啶-3-基)-10H-螺[呋啶-9,9'-茱]有机半导体材料,然后采用石油醚:乙酸乙酯体积比为 10:1 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下 50℃干燥 24h。产率为 80%。

[0055] 实施例 4:

[0056] 10-苯基-2',7'-二(吡啶-3-基)-10H-螺[呋啶-9,9'-茱]的制备过程制备步骤如下:

[0057]



[0058] 在氮气保护下,将 10-苯基-2',7'-二(频哪醇硼酸酯)-10H-螺[呋啶-9,9'-茱](198mg, 0.3mmol)、3-溴吡啶(104mg, 0.66mmol)、三二氯苄基丙酮二钯(9mg, 0.009mmol)和 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯(29mg, 0.072mmol)加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钠(3mL, 2mol/L)溶液。随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 120℃进行 Suzuki 耦合反应 36h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,得到该 10-苯基-2',7'-二(吡啶-3-基)-10H-螺[呋啶-9,9'-茱]有机半导体材料,然后采用石油醚:乙酸乙酯(10:1)为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下 50℃干燥 24h。产率为 78%。

[0059] 应用实施例

[0060] 有机电致发光器件 300, 其结构如图 1 其包括基底 301, 阳极 302, 空穴注入层 303, 空穴传输层 304, 发光层 305, 电子传输层 306, 电子注入缓冲层 307, 阴极 308。

[0061] 本实施例中基底 301 的材质为玻璃, 在基底 301 上依次真空镀膜阳极 302, 空穴注入层 303, 空穴传输层 304, 发光层 305, 电子传输层 306, 电子注入缓冲层 307, 阴极 308, 阳极 302 采用方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega / \square$ 的氧化铟锡, 厚度为 150nm, 空穴注入层 303 采用聚(3, 4- 乙烯二氧噻吩)- 聚苯乙烯磺酸, 厚度为 30nm, 空穴传输层 304 采用 N, N' - 二苯基 -N, N' -(1- 萘基)-1, 1' - 联苯-4, 4' - 二胺, 厚度为 50nm, 发光层 305 主体发光材料采用本发明实施 1 制备的化合物 10- 苯基-2', 7' - 二(吡啶-3-基)-10H- 螺[吡啶-9, 9' - 芴], 并以主体材料为基准掺杂质量百分数为 12% 的客体发光材料双(4, 6- 二氟苯基)吡啶-N, C2) 吡啶甲酰合铱(III), 发光层 305 厚度为 20nm, 电子传输层 306 采用 Alq_3 , 三(8- 羟基喹啉) 铝, 厚度为 30nm, 电子注入缓冲层 307 采用氟化锂, 厚度为 1.5nm, 阴极 308 采用金属铝, 厚度为 150nm。

[0062] 有机层和金属层均采用热蒸发工艺沉积完成, 真空度为 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{pa}$, 薄膜的厚度采用膜厚监控仪器监视, 除客体材料外所有有机材料的蒸发速率为 $3 \text{\AA} / \text{秒}$, 氟化锂的蒸发速率为 $1 \text{\AA} / \text{秒}$, 金属铝的蒸发速率为 $10 \text{\AA} / \text{秒}$ 。

[0063] 器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400Sourcemeter、Keithley2000Cuirrentmeter)完成的, 热失重分析是由 Perkin-Elmer Series7 热分析系统测量完成的, 所有测量均在室温大气中完成。结果表明: 器件的启动电压为 4.1V, 在 1000cd/m^2 的亮度下, 流明效率为 8.81lm/W 。结果表明本发明的聚合物主体材料性能较好, 是一种很有发展前景的蓝光主体材料。

[0064] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

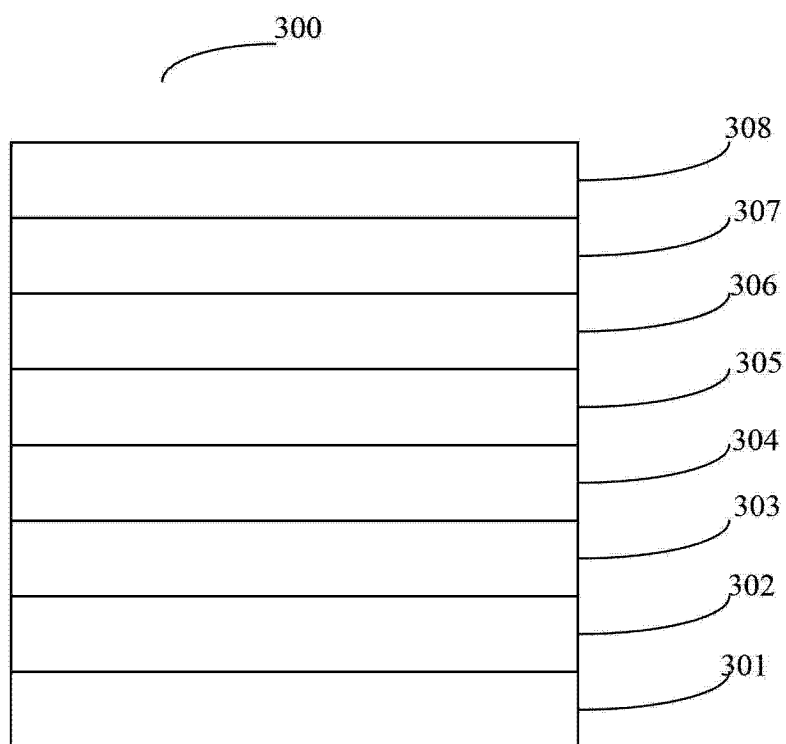


图 1

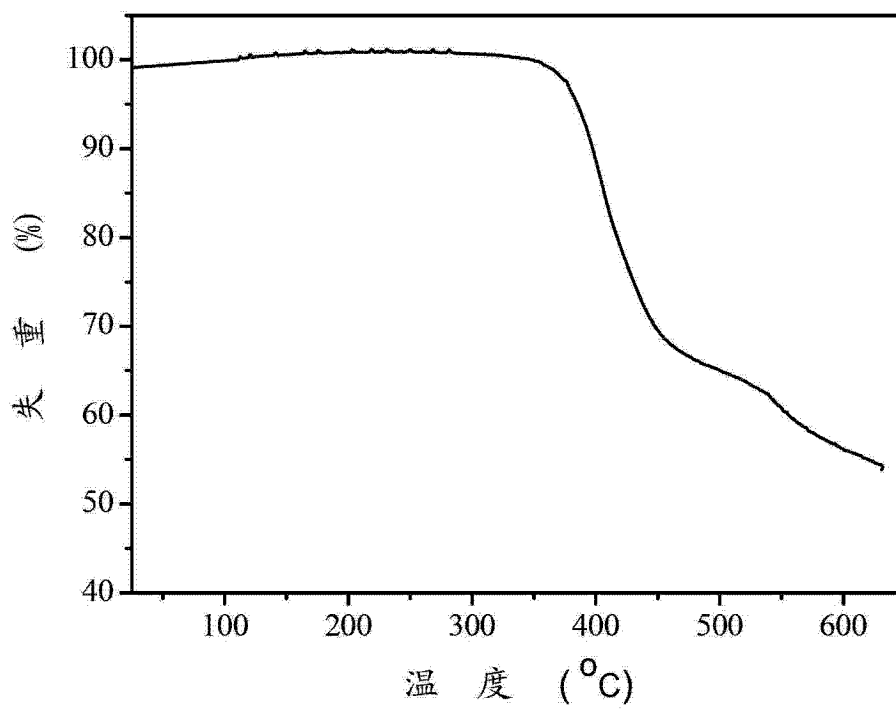


图 2

专利名称(译)	一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件		
公开(公告)号	CN104342120A	公开(公告)日	2015-02-11
申请号	CN201310336549.3	申请日	2013-08-05
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 张振华 王平 冯小明		
发明人	周明杰 张振华 王平 冯小明		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/14 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种有机半导体材料，所述有机半导体材料的化学式如下所示：本发明有机半导体材料具有双极性载流子传输能力，使在发光层中的空穴和电子传输平衡；同时还具有较高的三线态能级及优良的热稳定性能，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高了发光效率；本发明还提供了该有机半导体材料的制备方法，以及包含该有机半导体材料的电致发光器件。

