



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102703058 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201210160991. 0

(22) 申请日 2012. 05. 22

(73) 专利权人 烟台万润精细化工股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路 11 号

(72) 发明人 徐凯 白晨 付文岗 陈志坚

肖立新 龚旗煌

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司

公司 11212

代理人 杨立

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/30 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

审查员 周劼聪

权利要求书1页 说明书7页 附图5页

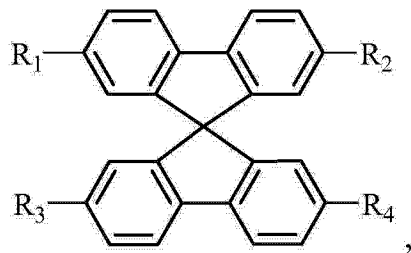
(54) 发明名称

一种新型电致发光材料及其应用

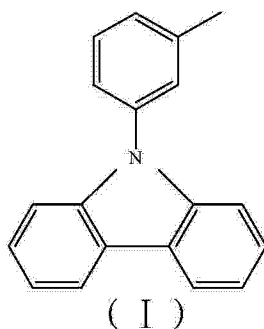
(57) 摘要

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用。该材料采用螺二芴和咔唑基团为中心,结合了二者的优点,螺二芴基团为扭曲非平面结构,有效避免了分子间的聚集,而通过引入具有较大共轭结构的咔唑基团来扩大其分子共轭程度,提高玻璃化温度,增加分子热稳定性。此外,咔唑基团具有很好的空穴传输性质和非共面性,可以有效的减少激基复合物的产生,同时,该材料具有适合的分子能级,还可以用做掺杂器件中的发光材料。

1. 一种新型电致发光材料,其特征在于,其结构式如下:



其中,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的结构式选自氢、结构式(I):



并且, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 中有 2 个或 4 个为结构式(I),其中,当 R_3 、 R_4 选自氢时, R_1 、 R_2 选自结构式(I);或者,当 R_2 、 R_3 选自氢时, R_1 、 R_4 选自结构式(I);或者, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 选自结构式(I)。

2. 权利要求 1 所述的新型电致发光材料的应用,其特征在于,所述新型电致发光材料应用在有机电致发光、有机场效应管或有机太阳能电池领域。

一种新型电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用,具体涉及一种含咔唑和螺芴的小分子发光材料,并涉及该材料在有机电致发光、有机场效应管、有机太阳能电池等领域的应用。

背景技术

[0002] 近年来,有机电致发光器件已经成为海内外非常热门的新兴平板显示器产业,被认为是下一代的“明星”平板显示技术。由于其具有自发光、广视角、响应速度快、发光效率高、面板厚度薄、材料选择范围宽、驱动电压低、可实现柔性显示等诸多优点,必定将成为液晶显示器、等离子体显示器等的强有力的竞争对手。由于各界多年来的投入和努力,OLED在基础科学上的发展有了极大地发展,但是有机电致发光器件是近二十年发展起来的新兴技术,尚有许多关键问题没有得到真正解决,主要是在发光材料的优化、彩色化技术、高分辨显示技术、有源驱动技术和封装技术等方面仍存在着重大基础问题,使得有机电致发光器件的寿命短,效率较低。

[0003] 用于有机电致发光器件的材料主要包括电极材料、载流子传输材料、发光材料。电极材料分为阴极材料和阳极材料,载流子传输材料包括电子传输材料和空穴传输材料,其中发光材料在 OLED 中是最重要的材料。实现彩色显示需要高效率和高色纯度的红、绿、蓝三种颜色发光。在与红绿蓝三色发光显示材料中,红色和绿色发光材料性能稳定,使用寿命长,已经满足了实用化需要;但高效稳定的蓝色发光材料仍然较少,发光效率较低,使用寿命相对较短,很大程度上影响了有机发光器件的发展,阻碍了全彩色 OLED 以及白光器件的产业化步伐。

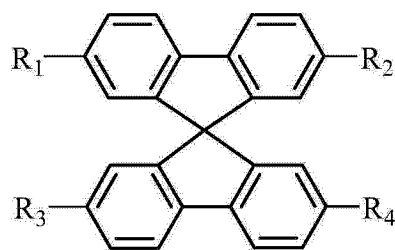
[0004] 有机电致发光材料的发光性能主要取决于其化学结构,一般来说,一个强的荧光物质所需具备的结构特征主要有以下两点:具有大的共轭键结构,特别是平面结构;取代基团中有较多的给电子取代基。螺环芳香类化合物具有大的共轭体系和特有的螺共轭效应,较好的刚性共面性,玻璃化温度高,热稳定性好,因此,近年来成为科学家们的研究热点。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种用于有机电致发光器件中,能得到色纯度高及效率高的蓝色发光的材料。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种新型电致发光材料,简称为 MCSF,结构式如式 1 所示:

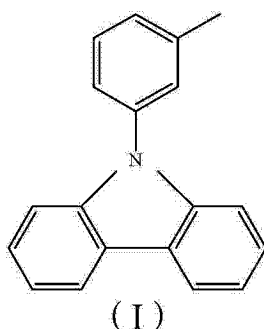
[0007]



式 1,

[0008] 其中,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 的结构式选自氢或以下结构式(I):

[0009]



[0010] 并且, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 中有 2 个或 4 个为结构式(I),其中,当 R_3 、 R_4 选自氢时, R_1 、 R_2 选自结构式(I);或者,当 R_2 、 R_3 选自氢时, R_1 、 R_4 选自结构式(I);或者, R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 选自结构式(I)。

[0011] 本发明的有益效果是:

[0012] 本发明的新型电致发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,主要优点在于:

[0013] 1. 采用以螺二苄为中心,连接两个苯基咪唑,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,以硫酸奎宁为基准,测得化合物 DCSF1 在氯仿溶剂中的荧光量子效率为 0.92,化合物 TCSF 在氯仿溶剂中的荧光量子效率为 0.95。

[0014] 2. 具有很好的热稳定性,玻璃化转变温度和分解温度都很高。

[0015] 3. 具有很好的电致发光特性,以化合物 DCSF1 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 424nm, CIE 坐标为 (0.16, 0.10),很接近 NTSC 的标准蓝色 (0.14, 0.08)。

[0016] 4. 该材料具有适合的分子能级,适合做蓝色荧光或磷光材料的发光材料,同时具有红色和绿色应用的潜力。

[0017] 本发明中新型电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

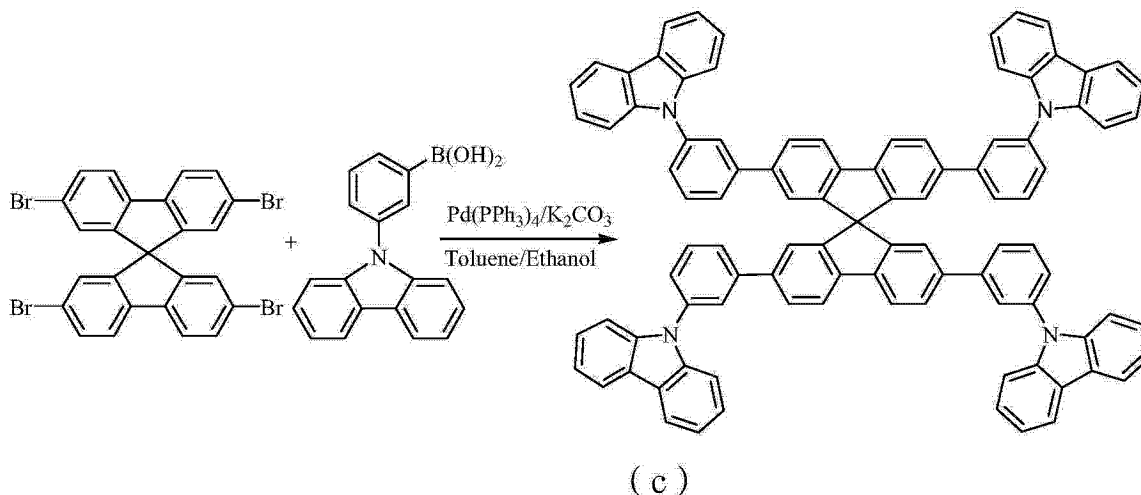
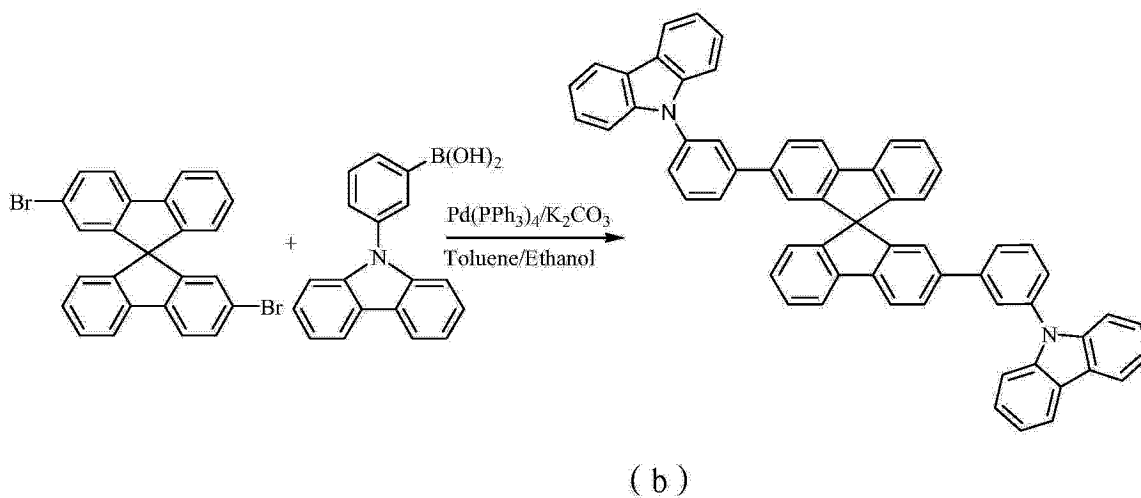
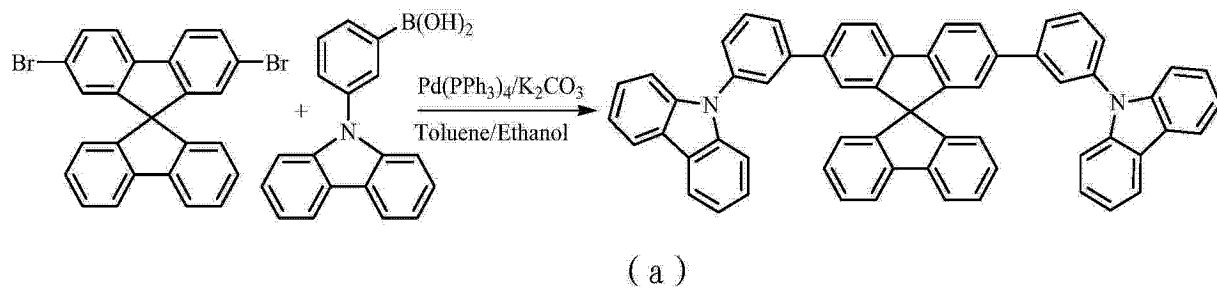
[0018] 通过 2,7-二溴螺二苄、2,2'-二溴螺二苄、2,2',7-三溴螺二苄和 2,2',7,7'-四溴螺二苄与咪唑芳香硼酸的 Suzuki 反应制得上述式 1 所示的化合物。

[0019] 其中,在上述步骤中, Suzuki 反应是在氮气或其他惰性气体的保护下,以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 或醋酸钯为催化剂,在 80 ~ 100℃ 的条件下回流反应 12 ~ 36 小时。

[0020] 以 R_1 和 R_2 为均选自上述式 2 中的结构, $R_3 \sim R_6$ 均为氢为例,2,7-二溴螺二苄和间咪唑苯硼酸制备第一发光材料 DCSF1 的反应流程如下(a)所示,2,2'-二溴螺二苄和间

咔唑苯硼酸制备第二发光材料 DCSF2 的反应流程如下(b)所示, 2, 2', 7, 7'-四溴螺二芴和间咔唑苯硼酸制备第三发光材料 TCSF 的反应流程如下(c)所示:

[0021]

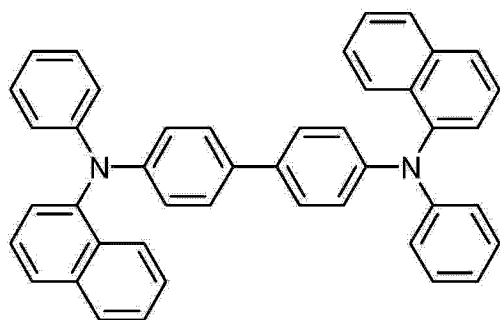


反应流程

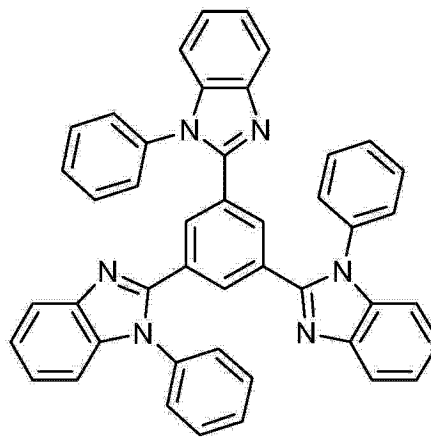
[0022] 本发明合成了一系列基于螺芴和咔唑的新化合物,通过引入具有较大共轭结构的咔唑基团来扩大其分子共轭程度,提高玻璃化温度,增加分子热稳定性,此外,咔唑基团具有很好的空穴传输性质和非共面性,可以有效的减少激基复合物的产生。本发明新型电致发光材料具有很高的荧光量子效率和色纯度。

[0023] 本发明还提供了上述发光材料用于有机电致发光器件发光层的应用实例。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(DCSF1 单独或者掺杂使用)、电子传输层(TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(A1)。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:

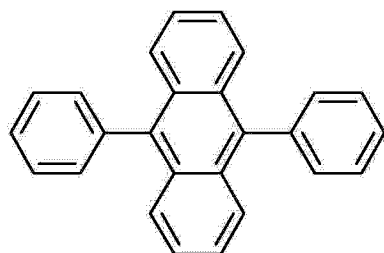
[0024]



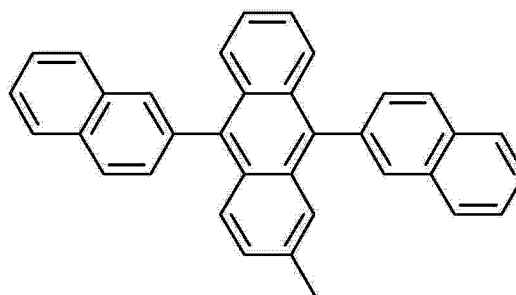
NPB



TPBI



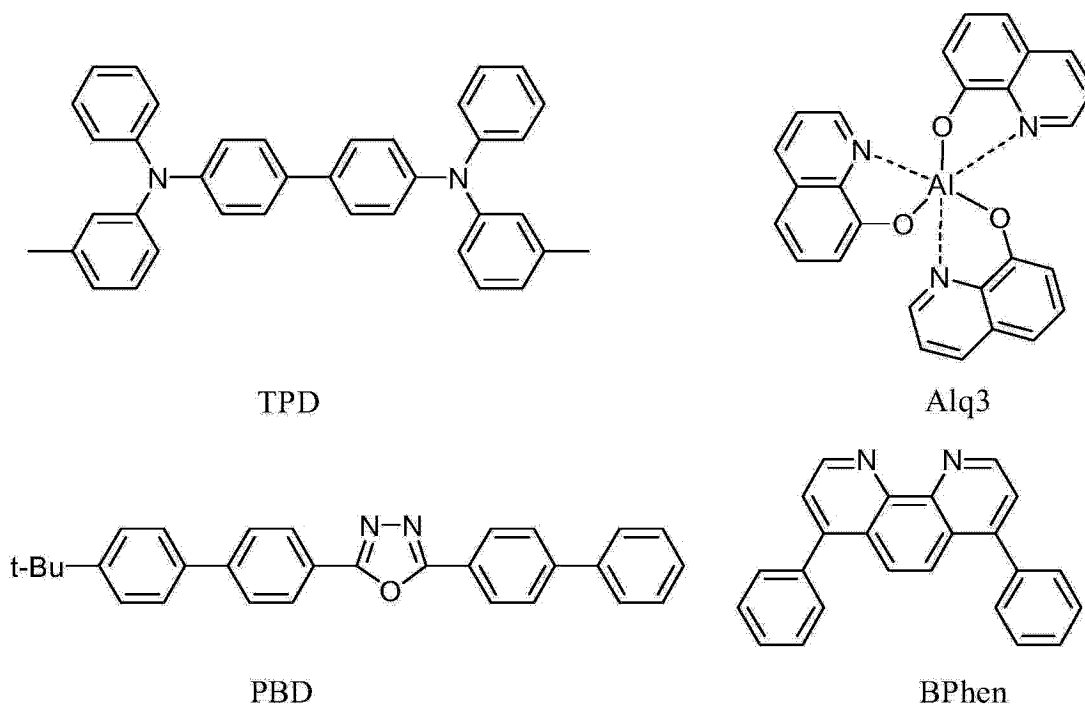
DPHA



MADN

[0025] 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 Alq_3 , PBD, BPhen 等代替。这些材料的分子结构式如下所示:

[0026]



附图说明

[0027] 图 1 为根据实施例 1 制备的 DCSF1 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 DCSF1 作为蓝色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 DCSF1 作为蓝色有机电致发光器件的发光层，器件的电流密度 - 功率效率 - 流明效率曲线；

[0030] 图 4 为实施例 3 中以 DCSF1 作为蓝色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；

[0031] 图 5 为实施例 4 中以 DCSF1&DPHA 作为蓝色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 DCSF1&DPHA 作为蓝色有机电致发光器件的发光层，器件的电流密度 - 功率效率 - 流明效率曲线；

[0033] 图 7 为实施例 4 中以 DCSF1&DPHA 作为蓝色有机电致发光器件的发光层，器件在达到 200cd/m^2 时的电致发光光谱图；

[0034] 图 8 为实施例 5 中以 DCSF1&MADN 作为蓝色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 DCSF1&MADN 作为蓝色有机电致发光器件的发光层，器件的电流密度 - 功率效率 - 流明效率曲线；

[0036] 图 10 为实施例 5 中以 DCSF1&MADN 作为蓝色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] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0038] 实施例 1 第一发光材料 DCSF1 的制备及性质:

[0039] 1、合成第一发光材料 DCSF1

[0040] 往三口烧瓶中加入 1.1g 2,7-二溴螺芴(2.3mmol)和 2.0g 间咔唑苯硼酸(7.0mmol),用混合溶剂溶解(70mL 甲苯,35mL 乙醇),然后加入 20mL Na_2CO_3 水溶液(2M),通氮气搅拌 1 小时,以除去反应瓶中的氧气。然后加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.183g (0.158mmol),强力搅拌下回流,反应过程通过薄层色谱控制。反应 24h 后,在反应液中加入 50mL 去离子水,过滤除去不溶物,将水相和有机相分离,水相用二氯甲烷萃取(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,淋洗剂用二氯甲烷:正己烷(1:2)。得到 1.65g 白色固体。粗产品在化学气相沉积系统中 310℃ 升华提纯,得到纯产品 0.95g (产率为 51.70%)。

[0041] ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, δ): 8.13-8.14(d, 4H), 7.95-7.97(d, 2H), 7.66-7.71(t, 4H), 7.54-7.55(d, 4H), 7.44(s, 2H), 7.34-7.358(s, 8H), 7.25-7.28(s, 12H), 7.08(s, 2H)。

[0042] 2、DCSF1 的紫外-可见吸收光谱以及荧光光谱

[0043] 所制备的 DCSF1 在溶液状态下紫外-可见吸收光谱如图 1 所示。该 DCSF1 在氯仿溶液中的吸收谱有一个位于 247nm 的最大吸收峰,在 295nm 处还有一个小峰,对应分子中的咔唑结构。该 DCSF1 的荧光发射峰位于 365nm 和 384nm 的两个双峰,为蓝紫色发光。

[0044] 实施例 2 第三发光材料 TCSF 的制备

[0045] 合成第三发光材料 TCSF

[0046] 往三口烧瓶中加入 0.55g 2,2'-二溴螺芴(0.9mmol)和 1.504g 间咔唑苯硼酸(5.24mmol),用混合溶剂溶解(60mL 甲苯,30mL 乙醇),然后加入 20mL 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 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.140g(0.12mmol),强力搅拌下回流,反应过程通过薄层色谱控制。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,水相用二氯甲烷萃取(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,淋洗剂用二氯甲烷:正己烷(1:3)。得到 0.985g 白色固体。粗产品在化学气相沉积系统中 350℃ 升华提纯,得到纯产品 0.624g(产率为 54.1%)。

[0047] ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, δ): 8.14-8.16(d, 6H), 7.96-7.98(d, 3H), 7.85-7.96(d, 3H), 7.65-7.70(t, 6H), 7.52-7.57(m, 6H), 7.44-7.45(d, 3H), 7.36-7.41(m, 15H), 7.28-7.31(d, 15H), 7.13-7.15(t, 3H), 7.00(s, 3H), 6.85-6.86(d, 3H)。

[0048] 实施例 3 第一发光材料 DCSF1 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 DCSF,厚度为 30nm;

[0053] d) 在发光层 DCSF 之上,真空蒸镀电子传输层 TPBI,厚度为 30nm;

[0054] e) 在电子传输层 TPBI 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度 0.5nm;

[0055] f) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0056] 器件的结构为ITO/NPB(50nm)/DCSF1(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。以实施例1制备的DCSF1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7.0V,最大亮度达3111cd/m²,最大电流效率0.869cd/A。图4为该器件在100cd/m²时的电致发光光谱图,CIE坐标位于(0.16,0.10)。

[0057] 实施例4第一发光材料DCSF1在有机电致发光器件中的应用二

[0058] 本实施例按照下述方法制备蓝色有机电致发光器件:

[0059] 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;

[0060] 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;

[0061] c)在空穴传输层NPB之上,共同蒸镀掺杂发光层DCSF1和DPHA,控制DCSF1和DPHA的速率比为20:1,厚度为30nm;

[0062] d)在DCSF1&DPHA之上,真空蒸镀电子传输层TPBI,厚度为30nm;

[0063] e)在电子传输层TPBI之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度0.5nm;

[0064] f)在电子注入层LiF之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0065] 器件的结构为ITO/NPB(50nm)/DCSF1:DPHA(20:1,30nm)/TPBI(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。以实施例1制备的DCSF1&DPHA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6692cd/m²,最大电流效率提高到1.032cd/A。图7为器件在200cd/m²时的电致发光光谱图,CIE坐标位于(0.15,0.13)。

[0066] 实施例5第一发光材料DCSF1在有机电致发光器件中的应用三

[0067] 本实施例按照下述方法制备蓝色有机电致发光器件:

[0068] 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;

[0069] 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;

[0070] c)在空穴传输层NPB之上,共同蒸镀发光层DCSF1和MADN,厚度为30nm,MADN的掺杂比例为5%;

[0071] d)在掺杂发光层DCSF1和MADN之上,真空蒸镀电子传输层TBPI,厚度为30nm;

[0072] e)在电子传输层TBPI之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为0.5nm;

[0073] f)在电子注入层LiF之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0074] 器件的结构为ITO/NPB(50nm)/DCSF1:5%wtMADN(30nm)/TBPI(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)。以实施例1制备的DCSF1&MADN为发光层,该器件的电压-电流密度-亮度曲线如图8所示,电流密度-电流效率曲线如图9所示。器件的启亮电压为6.5V,最大亮度达到9790cd/m²,最大电流效率提高到0.94cd/A。图10为器件在100cd/m²时的电致发光光谱图,CIE坐标位于(0.14,0.14)。

[0075] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

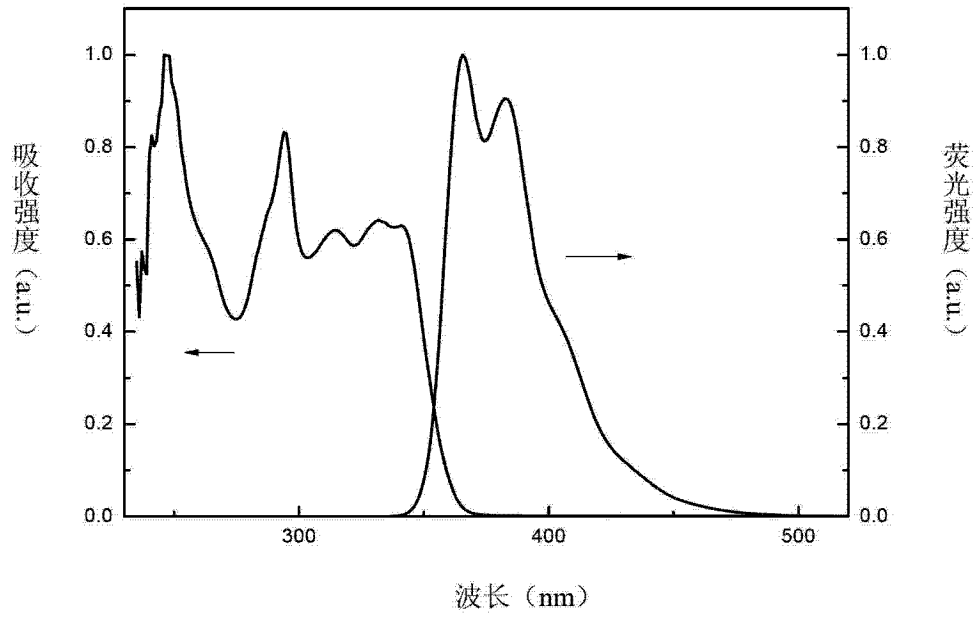


图 1

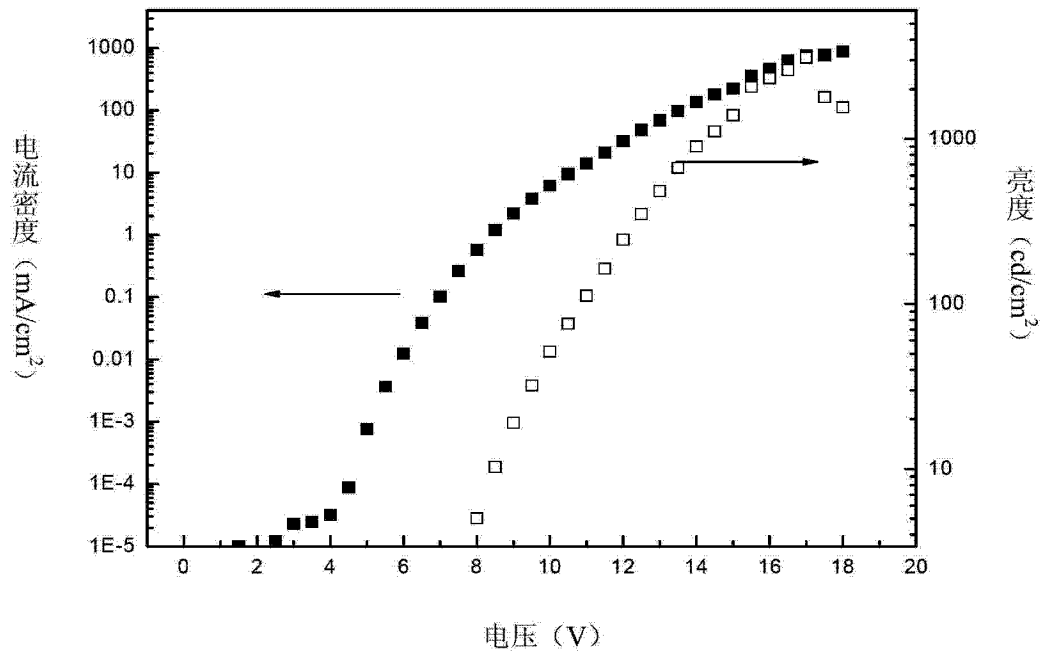


图 2

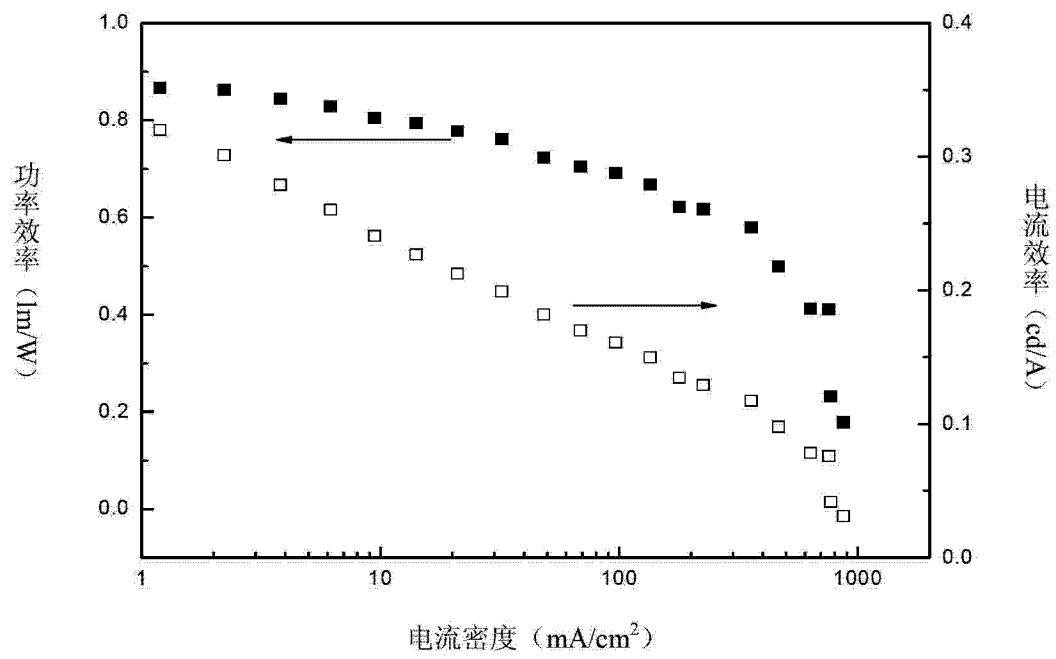


图 3

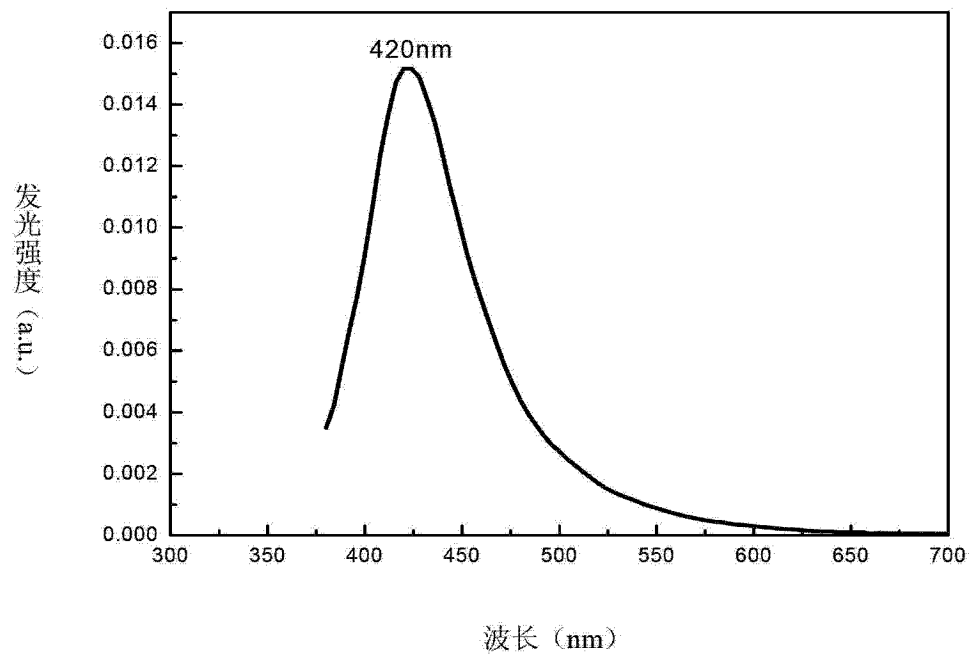


图 4

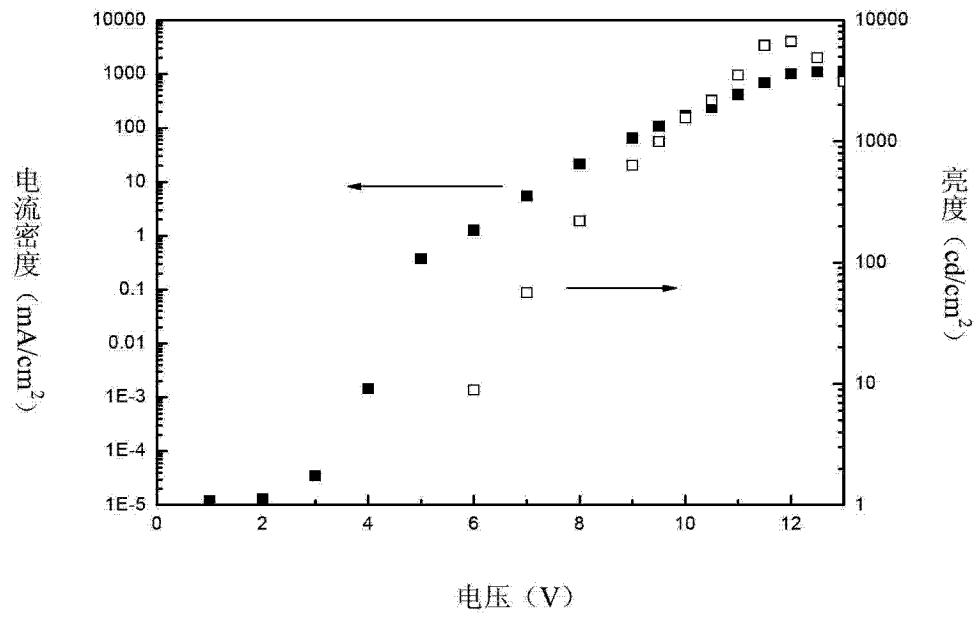


图 5

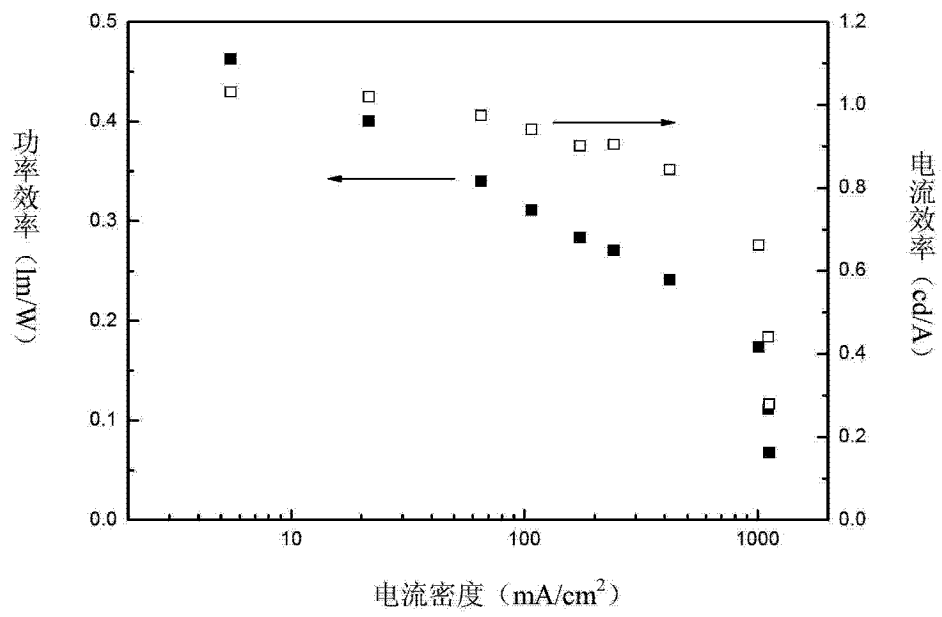


图 6

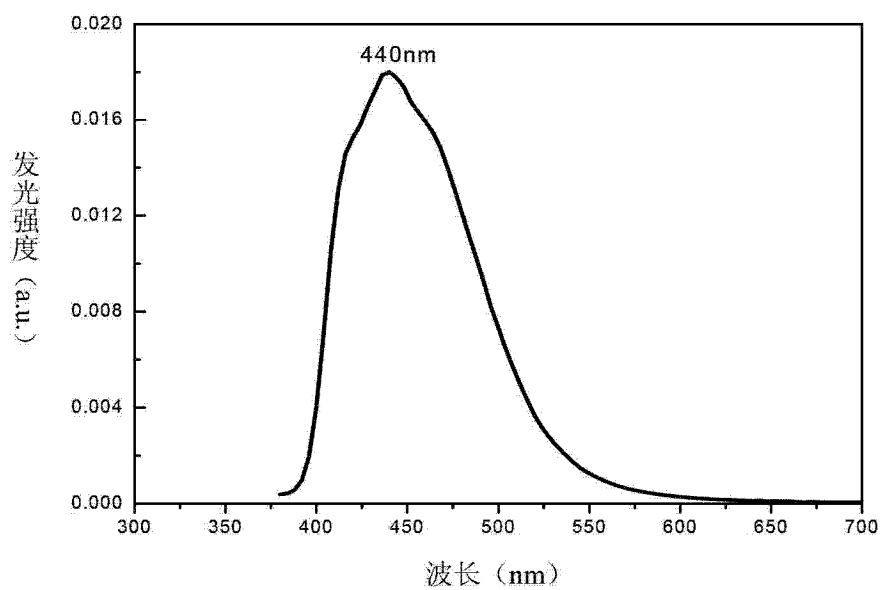


图 7

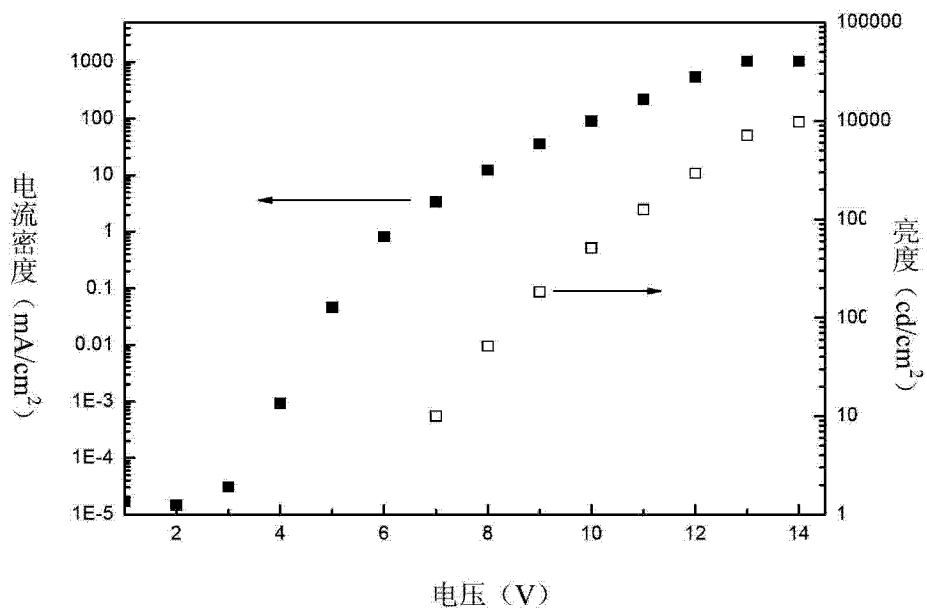


图 8

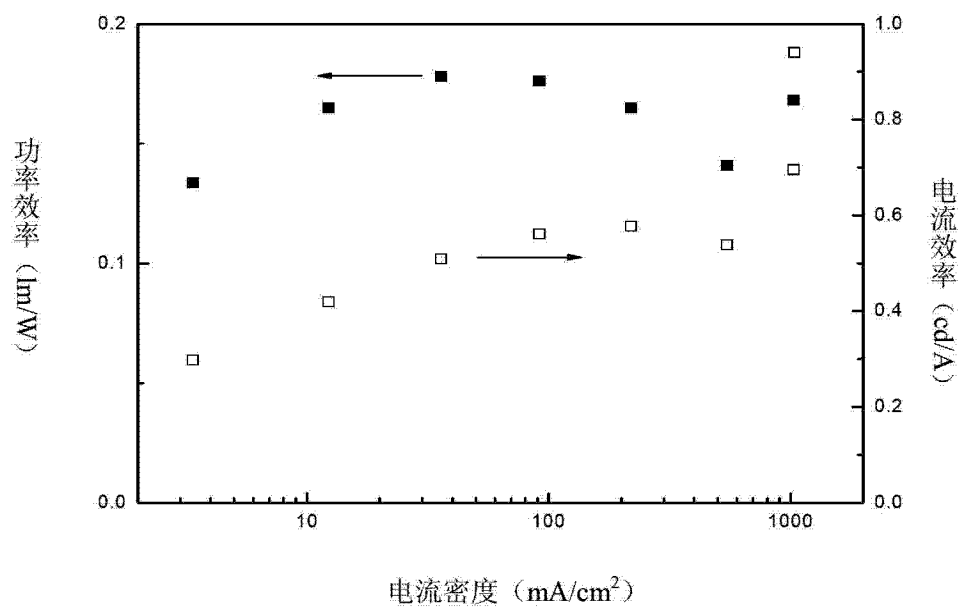


图 9

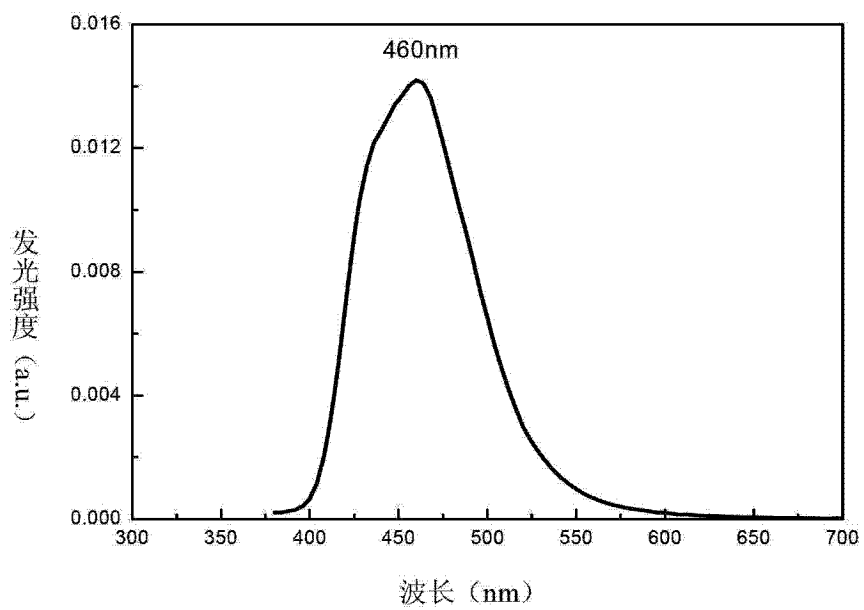


图 10

专利名称(译)	一种新型电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN102703058B	公开(公告)日	2014-04-02
申请号	CN201210160991.0	申请日	2012-05-22
申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
[标]发明人	徐凯 白晨 付文岗 陈志坚 肖立新 龚旗煌		
发明人	徐凯 白晨 付文岗 陈志坚 肖立新 龚旗煌		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/54 H01L51/30 H01L51/46		
CPC分类号	Y02E10/549		
代理人(译)	杨立		
其他公开文献	CN102703058A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用。该材料采用螺二苂和咔唑基团为中心，结合了二者的优点，螺二苂基团为扭曲非平面结构，有效避免了分子间的聚集，而通过引入具有较大共轭结构的咔唑基团来扩大其分子共轭程度，提高玻璃化温度，增加分子热稳定性。此外，咔唑基团具有很好的空穴传输性质和非共面性，可以有效的减少激基复合物的产生，同时，该材料具有适合的分子能级，还可以用做掺杂器件中的发光材料。

