



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666460 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310740031. 6

(22) 申请日 2013. 12. 27

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山武汉大学

(72) 发明人 杨楚罗 樊聪 刘腾霄

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所 42222

代理人 汪俊锋

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 9/53 (2006. 01)

C07C 317/32 (2006. 01)

C07C 315/02 (2006. 01)

C07D 213/38 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

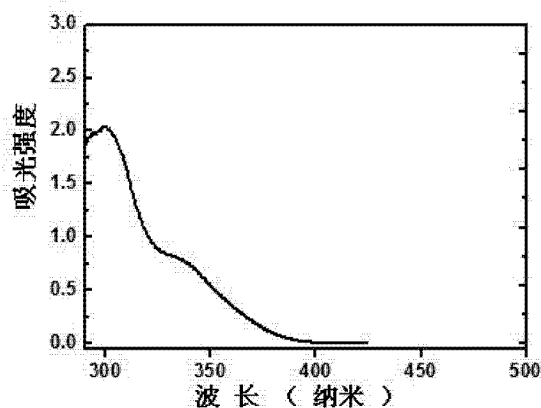
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

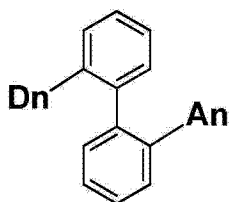
低三线态能级的蓝光磷光主体材料及其应用

(57) 摘要

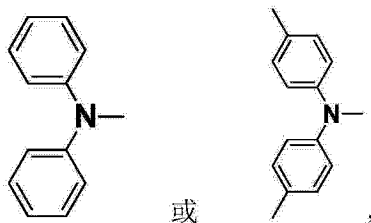
本发明公开了一类具有较低三线态能级但性能优良的主体材料,它含具有空穴传输性能的二苯胺类单元 Dn 和具有电子传输性能的氧磷单元,硫氧单元,吡啶,三氮唑及苯并咪唑单元等 An,通过联苯的 2, 2'- 位方式连接。本发明的主体材料合成方法简单易行,适于广泛应用。由本发明主体材料制作的有机电致蓝光磷光发光器件,具有高效率、高亮度和低效率衰减的电致发光性能,可广泛应用于有机电致发光领域。



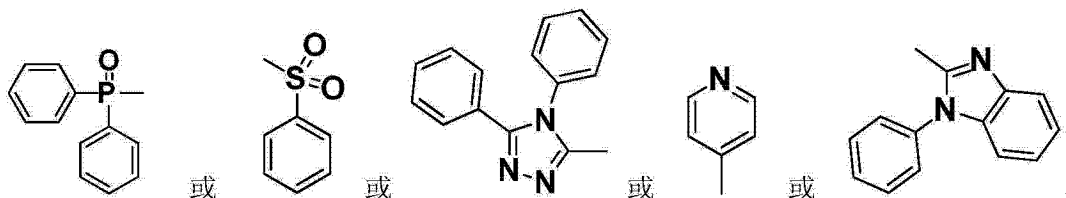
1. 一类有机电致磷光发光器件的主体材料, 包含具有空穴传输性能的单元 Dn 和具有电子传输性能的单元 An, 其特征在于: 具有空穴传输性能的单元和具有电子传输性能的单元通过联苯的 2, 2' - 位方式连接, 结构如下所示:



其中, Dn 为



An 为



2. 与权利要求 1 所对应的一种有机电致磷光发光器件: 包括玻璃, 附着在玻璃上的导电玻璃衬底层, 与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层, 与空穴注入层贴合的空穴传输层, 与空穴传输层贴合的发光层, 与发光层贴合的电子传输层, 与电子传输层贴合的阴极层, 发光层由主体材料和掺杂材料组成, 其特征在于: 发光层的主体材料为权利要求 1 所述的主体材料。

3. 如权利要求 2 所述的电致磷光器件, 其特征在于: 掺杂材料为发深蓝光的磷光铱化合物 FIr6。

4. 如权利要求 3 所述的电致磷光器件, 其特征在于, 掺杂比例为 10w. t. %。

低三线态能级的蓝光磷光主体材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一类适用于电致磷光的双极载流子传输主体材料及其在电致发光领域的应用,属于发光材料领域。

背景技术

[0002] 自 1987 年柯达公司 C. W. Tang 等人首次报道通过真空蒸镀方法制备出以 Alq_3 为发光材料的双层器件结构以来,有机电致发光就得到了人们的极大关注。有机电致发光可以分为荧光和磷光电致发光,而磷光材料的电致发光可以利用全部激子的能量,具有更大的优越性。

[0003] 现在的磷光电致发光器件中大多采用主客体结构,即将磷光发射物质以一定的浓度掺杂在主体物质中,以避免浓度淬灭和三重态—三重态的湮灭,提高磷光发射效率。

[0004] 2003 年 Forrest 和 Thompson 等 (R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. -J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 2422) 将天蓝色磷光材料 FIrpic 以 6wt% 的浓度掺杂在 3,5-N,N'-二吡啶-苯 (mCP) 的主体材料中,获得的蓝光 OLED 最大外量子效率达 7.5%,功率效率达 7.9lm/W。

[0005] 2003 年 Forrest 和 Thompson 等 (R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 3818) 将深蓝光磷光材料 FIr6 以 10wt% 的浓度掺杂在对-二(三苯基硅基)苯 (UGH2) 的主体材料中,获得的器件最大外量子效率达 11.6%,功率效率达 13.9lm/W。

[0006] 2003 年 Tokito 等 (S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569) 将 FIrpic 掺杂在 4,4'-二(9-吡啶)-2,2'-二甲基-联苯,获得器件最大外量子效率达 10.4%,功率效率达 10.5lm/W。

[0007] 近年来,绿光和红光的磷光电致发光器件获得了能够用于实用的高效率;然而,天蓝光及深蓝光电致磷光的发展则相对滞后。其中,重要的原因之一是缺少同时具有高三线态能级和双极载流子传输性能的主体材料。2004 年,Forrest 和 Thompson 等 (X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, Chem. Mater. 2004, 16, 4743) 报道了基于四苯基硅的高三线态能级的化合物用来作为深蓝光 FIr6 的主体材料,但是由于载流子传输性能差而导致器件的效率很低,最好的外量子效率只有 9.1%。之后有报道基于四苯基硅的高三线态双极主体材料 (S. Gong, Y. Chen, J. Luo, C. Yang, C. Zhong, J. Qin, D. Ma, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 1168),但是由于其合成步骤较多,收率不高,不宜大量制备。

[0008] 磷光主体材料一般要求具有比磷光材料更高的三线态能级以避免三线态能量的倒流,因此作为蓝光磷光材料的主体材料一般要求具有较大的能隙,这将使主体材料的 HOMO 和 LUMO 能级相差较大,不利于和器件中相邻的电子和空穴传输层匹配。目前报道的基于 FIr6 蓝光磷光器件的主体材料的三线态能级普遍高于 2.9eV。三线态能级低于 2.8eV 但能获得高效率蓝光 FIr6 器件的双极主体材料尚没有被报道过。本发明通过在联苯的

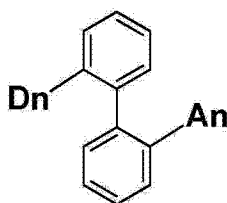
2, 2' - 位分别引入二苯胺基团和膦氧基团, 合成的双极传输主体材料 POBPDPA 和 POBPmDPA 在薄膜中显示出较低的三线态能级 (2.71eV), 但是以 POBPDPA 和 POBPmDPA 作为主体材料, 制备的基于 FIr6 的蓝光磷光器件的最大电流效率为 36cd A^{-1} , 最大功率效率为 39lm W^{-1} , 最大外量子效率为 18.8%, 这些效率接近文献报道的基于 FIr6 同类器件的最高值, 这一发现为新型磷光主体材料的设计提供了新的思路。

发明内容

[0009] 本发明要解决的问题在于针对现有技术的不足, 提供一种同时具备低三线态能级但高效的蓝光磷光主体材料。

[0010] 本发明采用的技术方案是: 一类有机电致磷光发光双极载流子传输主体材料, 包含具有空穴传输性能的单元 Dn 和具有电子传输性能的单元 An, 具有空穴传输性能的单元和具有电子传输性能的单元通过以联苯的 2, 2' - 位方式连接, 结构通式如下所示:

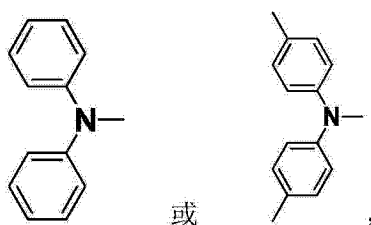
[0011]



(1)

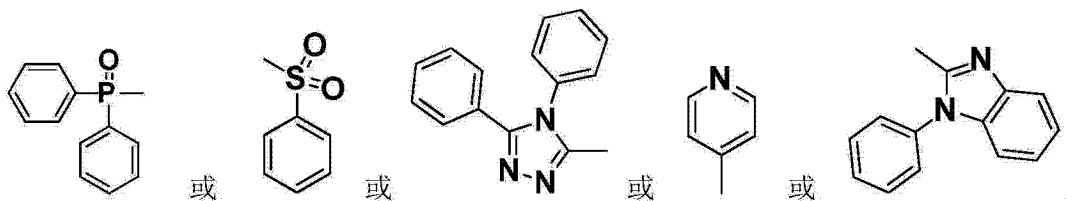
[0012] 其中, Dn 为

[0013]



[0014] An 为

[0015]



[0016] 上述材料可以用作有机电致磷光发光器件中磷光材料的主体材料。

[0017] 本发明还涉及一种有机电致磷光发光器件, 包括玻璃, 附着在玻璃上的导电玻璃衬底层, 与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层, 与空穴注入层贴合的空穴传输层, 与空穴传输层贴合的发光层, 与发光层贴合的电子传输层, 与电子传输层贴合的阴极层, 发光层由主体材料和掺杂材料组成, 发光层的主体材料为式 (1) 所述的化合物, 掺杂材料为常见的具有环金属配体的铱配合物 (发深蓝光的 FIr6), 掺杂比例: FIr6 为 10w. t. % (铱配合物 / 主体

材料)。

[0018] 本发明的主体材料应用于电致磷光器件中,可获得高效的电致发光性能。本发明以FIr6为客体制备的蓝光电致磷光器件,最大亮度达6862坎特拉每平方米,最大发光效率可达37坎特拉每安培,最大流明效率为40流明每瓦特,最大外量子效率为17.9%,此效率是目前报道的基于低三线态能级主体材料的(<2.8eV)单发光层深蓝光器件效果最高值。由此可见,本发明具有有益的技术效果。

附图说明

[0019] 图1:本发明实施例1所得主体材料2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(二苯基氧磷基)联苯的紫外-可见吸收光谱图;

[0020] 图2:本发明实施例1所得主体材料2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(二苯基氧磷基)联苯的低温77K磷光发光光谱图;

[0021] 图3:本发明的有机电致磷光发光器件结构示意图。

[0022] 图4:本发明的有机电致磷光发光器件的电致发射光谱。

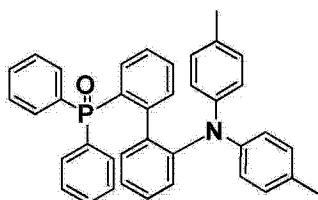
具体实施方式

[0023] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明,其目的在于帮助更好的理解本发明的内容,但这些具体实施方案不得以任何方式限制本发明的保护范围。本实施方案所用的原料为已知化合物,可在市场上购得,或可用本领域已知的方法合成。

[0024] 实施例1

[0025] 2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(二苯基氧磷基)联苯(POBPmDPA)(简称为Host1,结构式如下)的制备

[0026]

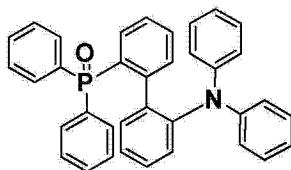


[0027] 氩气氛围条件下,1.3ml丁基锂(2.4M正己烷溶液,3mmol)小心的滴加到溶解有中间产物2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(溴)-联苯(1.26g,2mmol)的40ml四氢呋喃溶液中。反应在-78℃条件下进行1小时。二苯基氯化膦(0.7ml,3mmol)小心的滴入到上述溶液中。反应在-78℃条件下继续进行1小时后室温搅拌过夜。20ml饱和氯化铵水溶液淬灭,乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,过滤,除去有机溶剂,得一黄色液体。在该黄色液体中加入40ml二氯甲烷溶剂和40ml双氧水溶液(30%)后,反应于室温条件下搅拌过夜。二氯甲烷萃取,无水硫酸钠干燥。硅胶柱层析分离(纯乙酸乙酯为淋洗剂)。产品为淡黄色固体,产率:55%。元素分析理论值C₃₈H₃₂NOP(%):C83.04,H5.87,N2.55。发现值:C82.73,H6.02,N2.13。

[0028] 实施例2

[0029] 2-(二苯胺)-2'-(二苯基氧磷基)-联苯(POBPDPA)(简称为Host2,结构式如下)的制备

[0030]

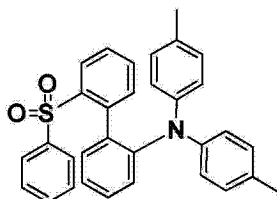


[0031] 在氩气氛围条件下, 1.3ml 丁基锂 (2.4M 正己烷溶液, 3mmol) 小心的滴加到溶解有中间产物 2-(二苯胺)-2'-(溴)-联苯 (1.25g, 2mmol) 的 40ml 四氢呋喃溶液中。反应在 -78°C 条件下进行 1 小时。二苯基氯化膦 (0.7ml, 3mmol) 小心的滴入到上述溶液中。反应在 -78°C 条件下继续进行 1 小时后室温搅拌过夜。20ml 饱和氯化铵水溶液淬灭, 乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去有机溶剂, 得一黄色液体。在该黄色液体中加入 40ml 二氯甲烷溶剂和 40ml 双氧水溶液 (30%) 后, 反应于室温条件下搅拌过夜。二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥。硅胶柱层析分离 (纯乙酸乙酯为淋洗剂)。产品为淡黄色固体, 产率: 60%。元素分析理论值 $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{NOP}(\%)$: C82.90, H5.41, N2.69。发现值: C82.56, H5.88, N2.90。

[0032] 实施例 3

[0033] 2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(苯磺基)-联苯 (SOBPmDPA) (简称为 Host3, 结构式如下) 的制备

[0034]

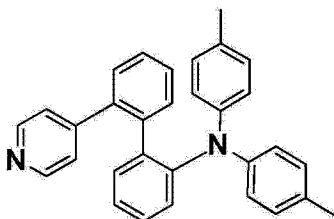


[0035] 在氩气氛围条件下, 在 100ml 圆底烧瓶中分别加入 2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(溴)-联苯 (1.89g, 3mmol), 苯硫酚 (0.70g, 6mmol), 氧化亚铜 (0.86g, 6mmol) 和 20ml 二甲基乙酰胺 (DMAc)。反应在 170°C 下进行 24 小时。冷却至室温后, 过滤, 经三氯甲烷洗涤, 萃取三次后, 合并有机相, 经水洗三次后, 无水硫酸钠干燥。硅胶柱层析分离 (乙酸乙酯: 石油醚 = 1:5v/v 为淋洗剂)。得一黄色液体, 为中间产物。在此黄色液体中加入 30ml 二氯甲烷溶液和间氯过氧苯甲酸 (mCPBA) (1.3g, 7.5mmol) 后, 反应于室温搅拌过夜。亚硫酸氢钠饱和溶液淬灭, 二氯甲烷萃取, 水洗涤三次, 无水硫酸钠干燥。硅胶柱层析分离 (乙酸乙酯: 二氯甲烷 = 1:10v/v 为淋洗剂)。产品为淡黄色固体。产率: 40%。元素分析理论值 $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}(\%)$: C78.50, H5.56, N2.86; 发现值: C78.44, H5.81, N2.95。

[0036] 实施例 4

[0037] 2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(4-吡啶基)-联苯 (4PyBPmDPA) (简称为 Host4, 结构式如下) 的制备

[0038]



[0039] 在氩气氛围条件下,在 100ml 圆底烧瓶中分别加入 2-(4,4'-二甲基二苯胺)-2'-(溴)-联苯 (1.89g, 3mmol), 4-吡啶硼酸 (0.49g, 4mmol), 四(三苯基膦)合钼 (0.022g, 0.02mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 20ml 四氢呋喃和 5ml 蒸馏水, 80℃ 条件下反应 48 小时。冷却至室温后,用 20ml 氯化铵饱和溶液淬灭,经三氯甲烷萃取三次后,合并有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,硅胶柱层析分离(乙酸乙酯:石油醚=1:10v/v 为淋洗剂)。淡黄色固体,产率:60%。元素分析理论值 $C_{31}H_{26}N_2$ (%): C87.29, H6.14, N6.57; 发现值: C87.44, H6.31, N6.85。

[0040] 实施例 5-电致磷光器件的制备

[0041] 如图 3 所示,本发明的双极载流子传输材料作为发光层主体的电致磷光器件,包括玻璃和导电玻璃(ITO)衬底层 1,空穴注入层 2(三氧化钼 MoO_3),空穴传输层 3{4,4'-二(N-苯基-N-萘基)-联苯 NPB; 或者 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]TAPC}, 发光层 4(实施例 1 所制备主体材料和掺杂磷光铱配合物 FIr6),电子传输层 5(1,3,5-三(间-吡啶基-3-)-苯基苯 Tm),阴极层 6(氟化锂/铝)。

[0042] 电致发光器件按本领域已知方法制作,如按参考文献(Adv. Mater. 2004, 16, 537.)公开的方法制作。具体方法为:在高真空条件下,在经过清洗的导电玻璃(ITO)衬底上依次蒸镀 10nm 的 MoO_3 , 70nm 的 NPB, 20nm 的发光层, 35nm 的 Tm, 1nm 的 LiF 和 120nm 的 Al。用该方法制得如图 3 所示的器件,各种器件的结构如下:

[0043] 器件 1(D1):

[0044] ITO/ MoO_3 (10nm)/NPB(70nm)/POBPmDPA:FIr6(20nm)/Tm(35nm)/LiF

[0045] (1nm)/Al(120nm)

[0046] 器件 2(D2):

[0047] ITO/ MoO_3 (10nm)/TAPC(60nm)/POBPmDPA:FIr6(20nm)/Tm(35nm)/LiF

[0048] (1nm)/Al(120nm)

[0049] 器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400 Sourcemeter, Keithley2000 Currentmeter)完成的,电致发光光谱是由法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量的,所有测量均在室温大气中完成。器件的性能数据见下表:

器件	最高亮度	最高电流效率	最高功率效率	发光光谱
	cd/m ²	cd/A	lm/W	
[0050] 器件 1	6862	37	40	见图 4
器件 2	4742	36	39	

[0051] 制备的器件 1 发射深蓝光,电致发光性能远远高于对比文献(Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 3818),其最大电流效率达 37cd/A,最大功率效率达 40lm/W,是单发光层深蓝光器件效果最好之一。器件 2 中最大电流效率也达到 36cd/A,最大功率效率为 39lm/W 的高效率。值得注意的是,实施例 1 中主体材料 POBPmDPA 的三线态能级只有 2.71eV(实施例 2 中主体材料 POBPmDPA 的三线态为 2.73eV),但是制作的基于 FIr6 的深蓝光电致磷光器件的效率却接近文献报道的基于高三线态能级主体材料所对应的同等器件效率(Adv.

Mater. 2010, 22, 2468-2471.)。因此,与其他主体材料相比,本发明将具有空穴传输性能的二苯胺类单元和具有电子传输性能的二苯基氧磷等类似单元通过联苯的 2,2'-位方式连接,制备了一类同时具有低三线态能级但器件性能出色的主体材料,获得了优良的电致发光性能,有利于开发高效全彩显示器。本发明为新型磷光主体材料的设计提供了新的思路。

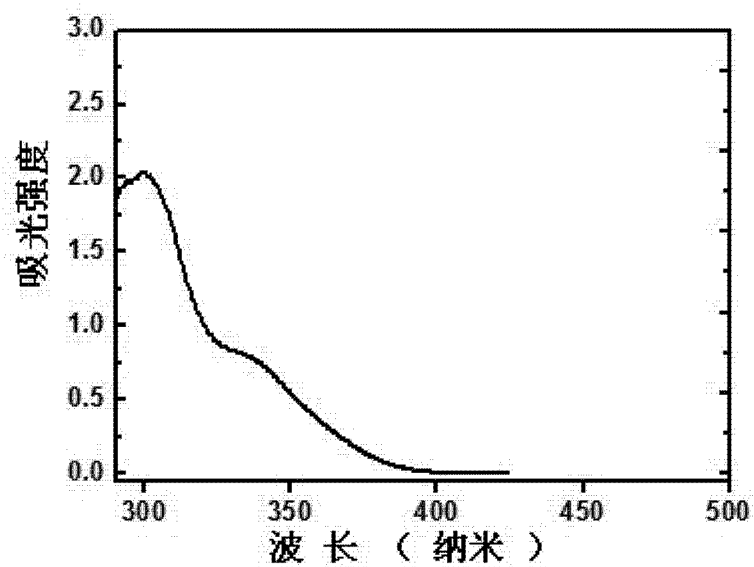


图 1

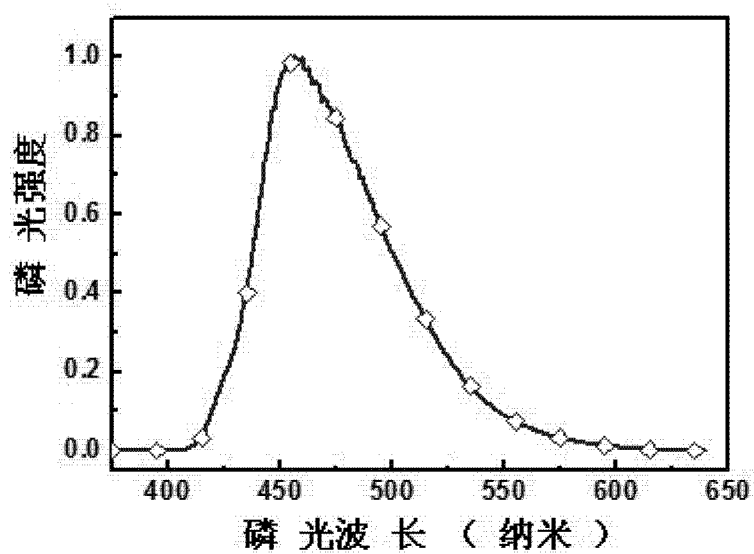


图 2

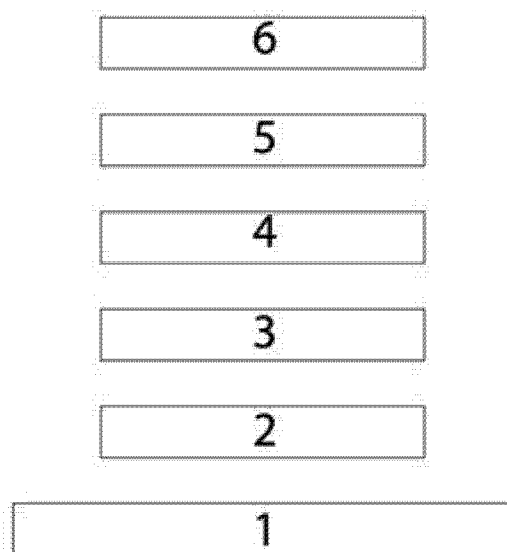


图 3

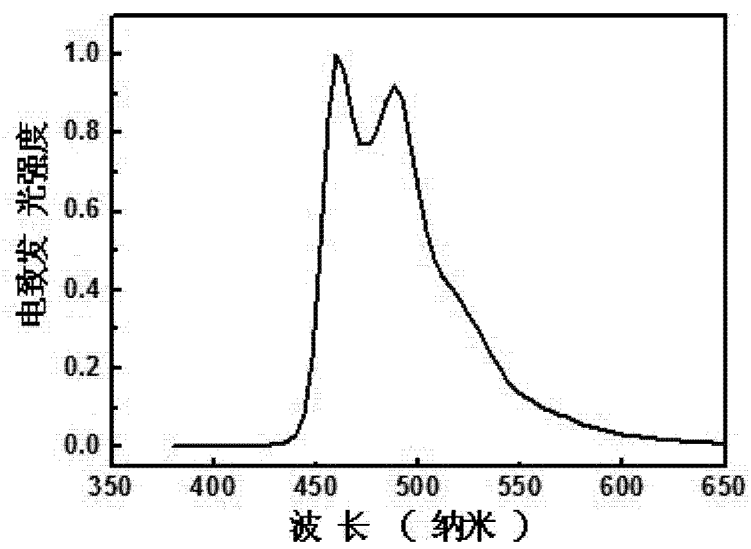


图 4

专利名称(译)	低三线态能级的蓝光磷光主体材料及其应用		
公开(公告)号	CN103666460A	公开(公告)日	2014-03-26
申请号	CN201310740031.6	申请日	2013-12-27
[标]申请(专利权)人(译)	武汉大学		
申请(专利权)人(译)	武汉大学		
当前申请(专利权)人(译)	武汉大学		
[标]发明人	杨楚罗 樊聪 刘腾霄		
发明人	杨楚罗 樊聪 刘腾霄		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/53 C07C317/32 C07C315/02 C07D213/38 H01L51/54		
代理人(译)	汪俊锋		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一类具有较低三线态能级但性能优良的主体材料，它含具有空穴传输性能的二苯胺类单元Dn和具有电子传输性能的氧磷单元，硫氧单元，吡啶，三氮唑及苯并咪唑单元等An，通过联苯的2,2'-位方式连接。本发明的主体材料合成方法简单易行，适于广泛应用。由本发明主体材料制作的有机电致蓝光磷光发光器件，具有高效率、高亮度和低效率衰减的电致发光性能，可广泛应用于有机电致发光领域。

