



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104212439 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201410404987.3

(22)申请日 2014.08.15

(73)专利权人 南京邮电大学

地址 210023 江苏省南京市栖霞区文苑路9号

(72)发明人 陈润锋 黄维 陶冶 马力

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 邓唯

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 9/572(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

US 3230139 A, 1966.01.18, 全文.

Ye Tao等.Dynamically Adaptive

Characteristics of Resonance Variation for Selectively Enhancing Electrical Performance of Organic Semiconductors.《Angew. Chem.》.2013,

陶冶等.中国化学会第29届学术年会摘要集——第16分会:π-共轭材料.《动态自调节共振结构选择性增强有机半导体电学性能》.2014,

审查员 周劭聪

权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种含N-P=S共振结构的光电功能材料、制备方法及应用

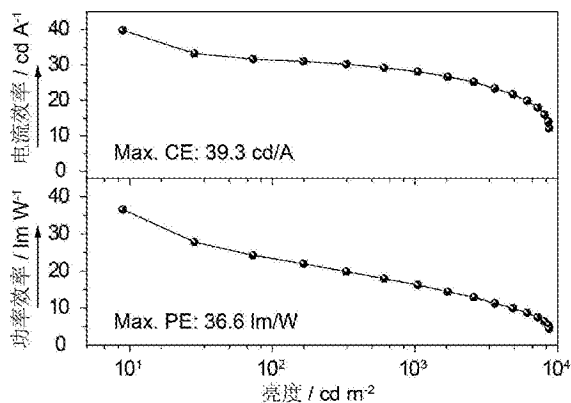
(57)摘要

本发明涉及一种含N-P=S共振结构的光电功能材料、制备方法及应用,其结构如式(I)所示:

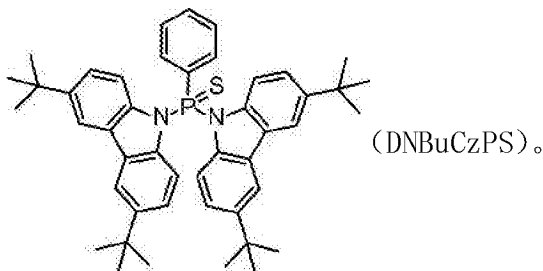
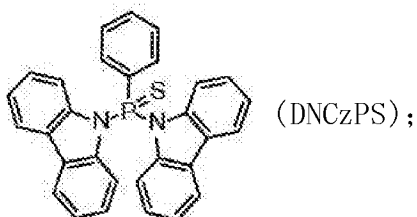
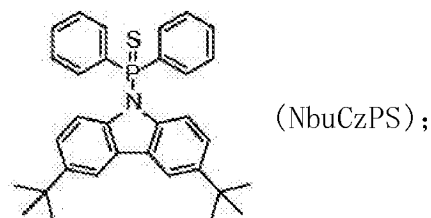
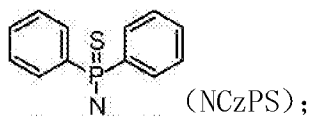


(I)其中Ar表示呋唑或者叔丁

基呋唑,Ph是苯基。含有N-P=S共振结构,动态调节电学性能,高三线态能级,双极传输型的光电功能材料,其优点是:原料廉价,合成方法简便,并且该类材料具有良好的溶解性、成膜性和稳定性。通过引入N-P=S的共振结构可以明显的改善材料的载流子传输能力,赋予其优异的空穴传输和电子传输能力。利用本发明材料制备的电致发光器件,具有高效率、较低的启亮电压以及稳定的电致发光性能,本发明对发展高效稳定的有机发光二极管具有重要意义。



1. N-P=S共振结构的光电功能材料,其特征在于,
所述的光电功能材料的结构选自如下结构中的任意一种:



2. 权利要求1所述的含N-P=S共振结构的光电功能材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

第1步、在氮气保护下,将咔唑或者叔丁基咔唑溶解于四氢呋喃,再加入正丁基锂进行反应,得到反应体系A;

第2步、向反应体系A中滴加二苯基氯化磷或者苯基二氯化磷,再升温至室温,进行反应,再进行萃取后,得到含N-P结构的衍生物;

第3步、将含N-P结构的衍生物溶解于二氯甲烷中,加入硫单质,反应,过滤后提纯,得到含N-P=S共振结构的光电功能材料。

3. 根据权利要求2所述的含N-P=S共振结构的光电功能材料的制备方法,其特征在于:第1步中,咔唑或者叔丁基咔唑与正丁基锂的摩尔比为1:1~2;咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔量与四氢呋喃体积的比例为1 mmol : 1~2 mL;反应温度-78℃;反应时间1~2小时。

4. 根据权利要求2所述的含N-P=S共振结构的光电功能材料的制备方法,其特征在于:第2步中,滴加操作时,保持反应体系的温度为-78℃;氯化二苯基磷与第1步中咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔比为1~2:1,苯基二氯化磷与第1步中咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔比为1:2;反应时间4~12 h;萃取步骤中采用二氯甲烷。

5. 根据权利要求2所述的含N-P=S共振结构的光电功能材料的制备方法,其特征在于:第3步中,反应时间4~12 h;反应温度为室温;硫单质与第1步中咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔

比为2:1。

6. 包含有权利要求1所述的含N-P=S共振结构的光电功能材料的电致发光器件。

7. 权利要求1所述的含N-P=S共振结构的光电功能材料在有机光电器件中的应用。

一种含N-P=S共振结构的光电功能材料、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及含N-P=S共振结构的光电功能材料、制备方法及应用,属于电致发光技术领域。

背景技术

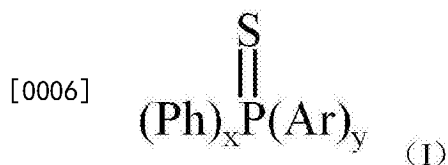
[0002] 有机电致发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)是在电场的作用下,以有机材料为活性层发光的器件。由于OLED具有高亮度,视角宽,响应快,工艺简单等优点,在现代科学研究中受到了广泛的关注。在电致发光(EL)中,由电子和空穴的复合而激发的有机分子,不受自旋规律的限制,理论上按照统计分布计算,产生激发三重态和激发单重态的比例是3:1。因此在电致发光中如果不考虑其它可能的能量损失,荧光电致发光只利用了输入能量的25%,这就导致其内量子效率(指辐射光子数占注入载流子数的比例)很难突破25%的理论极限,而其余处于激发三重态(75%)的能量并没有被利用,所以如何将激发三重态的能量转换为光的形式释放出来,提升器件的量子效率,是最近的研究热点之一。有机电致磷光器件(Phosphorescent organic light-emitting diodes, PhOLEDs),由于在磷光材料中引入重原子,提高了自旋和轨道的耦合,缩短了磷光材料的寿命,使来自旋禁阻的最低激发三重态到单重态的跃迁变为允许,因此75%的三重态的激子就可以被利用,这样其内量子效率理论上就有可能达到100%。但是在PhOLEDs中,当激发三重态的浓度过高时,常常会出现三重态-三重态湮灭和高浓度的猝灭,这种现象的出现会使器件效率降低,为了避免这种现象的出现,常常采用主客体掺杂结构。为了获得高效的电致磷光器件,主体材料的发展是非常重要的。一个较好的主体材料必须满足以下几个条件:1)主体材料分子中有较大的吸收截面;2)主体材料与客体材料有良好的相容性,防止相分离从而导致浓度猝灭;3)主体材料的有较高的三线态能级,可以防止能量从客体材料回传主体材料;4)主体材料的发射光谱与客体材料的吸收光谱有一定的重叠,这样主体材料受到激发后,能量可以顺利的传递给客体分子;5)主体材料的最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)应该与相邻活性层匹配,这样可以减少空穴和电子的注入阻力,从而降低驱动电压;6)较好的载流子迁移率;7)较好的热稳定性和化学稳定性。

发明内容

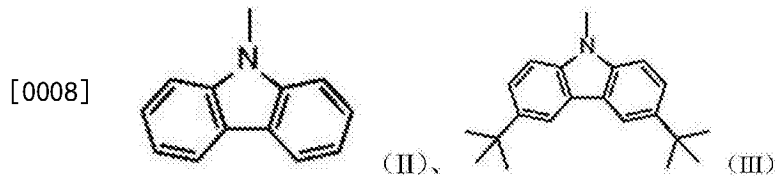
[0003] 本发明的目的是开发出一种具有良好的光电性能、稳定性、成膜性、溶解性等优点,并且制备简便,成本低廉的含N-P=S共振结构的光电功能材料,以及它的制备方法及应用。

[0004] 技术方案:

[0005] N-P=S共振结构的光电功能材料,其结构如式1所示:

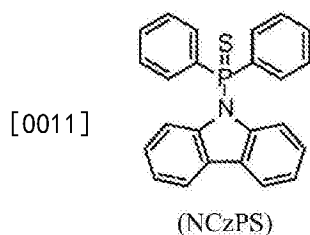


[0007] 其中, Ph是苯基, Ar如式II或者式III所示;

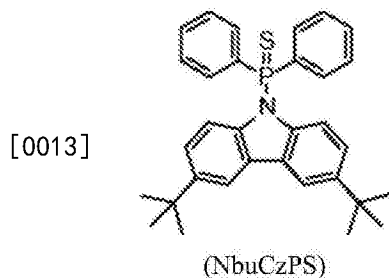


[0009] $x=1$ 或 2 , $y=3-x$ 。

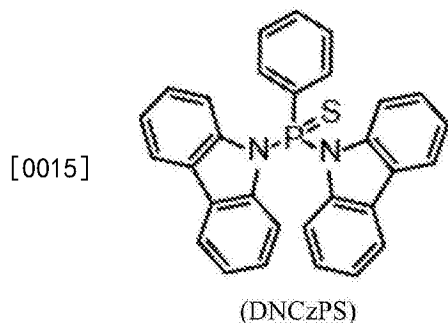
[0010] 当 $x=2$, $y=1$ 、Ar为咔唑时, 含 $\text{N-P}=\text{S}$ 共振结构的光电功能材料为NCzPS, 其结构式为:



[0012] 当 $x=2$, $y=1$ 、Ar为叔丁基咔唑时, 含 $\text{N-P}=\text{S}$ 共振结构的光电功能材料为NBuCzPS, 其结构式为:

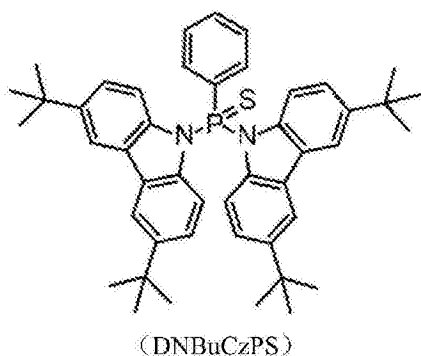


[0014] 当 $x=1$, $y=2$ 、Ar为咔唑时, 含 $\text{N-P}=\text{S}$ 共振结构的光电功能材料为DNCzPS, 其结构式为:



[0016] 当 $x=1$, $y=2$ 、Ar为叔丁基咔唑时, 含 $\text{N-P}=\text{S}$ 共振结构的光电功能材料为DNBuCzPS, 其结构式为:

[0017]



[0018] 本发明的另一个目的,含N-P=S共振结构的光电功能材料及其制备方法,包括如下步骤:

[0019] 第1步、在氮气保护下,将咔唑或者叔丁基咔唑溶解于四氢呋喃,再加入正丁基锂进行反应,得到反应体系A;

[0020] 第2步、向反应体系A中滴加二苯基氯化磷或者苯基二氯化磷,再升温至室温,进行反应,再进行萃取后,得到含N-P结构的衍生物;

[0021] 第3步、将含N-P结构的衍生物溶解于二氯甲烷中,加入硫单质,反应,过滤后提纯,得到含N-P=S共振结构的光电功能材料。

[0022] 优选的,第1步中,咔唑或者叔丁基咔唑与正丁基锂的摩尔比为1:1~2;咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔量与四氢呋喃体积的比例为1mmol:1~2mL;反应温度-78℃;反应时间1~2小时。

[0023] 优选的,第2步中,滴加操作时,保持反应体系的温度为-78℃;氯化二苯基磷与第1步中咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔比为1~2:1,苯基二氯化磷与第1步中咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔比为1:2;反应时间4~12h;萃取步骤中采用二氯甲烷。

[0024] 优选的,第3步中,反应时间4~12h;反应温度为室温;硫单质与第1步中咔唑或者叔丁基咔唑的摩尔比为2:1。

[0025] 含N-P=S共振结构的光电功能材料的电致发光器件。

[0026] 含N-P=S共振结构的光电功能材料在有机光电器件中的应用。

[0027] 有益效果

[0028] 含N-P=S共振结构的光电功能材料,通过引入N-P=S共振结构,可以通过共振的作用调节光电功能材料的载流子传输能力,可以明显的改善材料载流子的传输能力,赋予材料优异的空穴传输和电子传输能力,可提高载流子的传输和复合,并且通过共振连接有利于三线态激子的局域,进一步提高了材料的三线态能级(>2.9eV),可以很好的抑制能量从客体材料回传到主体材料。较好的热稳定性,熔点大于160℃,分解温度高于290℃。发射光谱可以很好的和客体材料重合,有利于能量传递,并且有着合适的HOMO和LUMO值。本发明的含N-P=S共振结构的光电功能材料制备简单,成本低廉,提纯方便,并且容易引入功能单元,并能获得性能优良的含N-P=S共振结构的光电功能材料。通过本发明所提供的制备方法所获得的含N-P=S共振结构的光电功能材料,制作的电致发光器件有着较低的启动电压(2.9V),较高的亮度($\sim 9000 \text{cd m}^{-2}$),好的色纯度(CIE:0.15,0.27)和高的外量子效率(22.5%),有助于实现高效稳定的电致发光器件。

附图说明

[0029] 图1为光电功能材料NCzPS、DNCzPS、NBuCzPS、DNBuCzPS在二氯甲烷中的紫外吸收(UV)光谱和荧光发射(PL)光谱;

[0030] 图2光电功能材料NCzPS、DNCzPS、NBuCzPS、DNBuCzPS的热重(TGA)曲线;

[0031] 图3为光电功能材料DNCzPS的电致发光器件效率图;

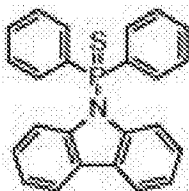
[0032] 图4为光电功能材料DNCzPS的电致发光器件的电流密度-电压-亮度曲线。

具体实施方式

[0033] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步详细说明。但本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0034] 实施例1:光电功能材料NCzPS的合成

[0035] 反应瓶中加入1.67g咔唑,抽真空,鼓氮气反复三次,氮气保护下加入20ml的无水四氢呋喃(THF),然后将装置放入到-78℃的干冰/丙酮浴中冷却10min。用注射器量取7.5ml的正丁基锂的正己烷溶液,逐滴加入到反应瓶中,氮气保护下-78℃反应1h,然后加入二苯基氯化磷2.3ml,然后室温反应8h。反应液用10ml的水淬灭反应,用3×30mL的二氯甲烷溶液萃取,有机相收集并用无水硫酸钠干燥。二氯甲烷溶液用旋转蒸发仪旋出。然后将粗产物溶解到50ml的二氯甲烷中,加入0.32g硫单质搅拌8h。用3×30mL溶液萃取,收集有机相,无水硫酸钠干燥,浓缩得粗产物,经硅胶层析柱分离纯化得到2.65g白色固体产物。产率:69%。¹H NMR(400MHz, d-DMSO, ppm): δ 8.14(d, J=7.6Hz 4H), 7.99-7.94(m, 4H), 7.70(t, J=7.2Hz 2H), 7.63-7.58(m, 4H), 7.24(t, J=7.6Hz 2H), 7.07(t, J=8Hz 2H), 6.49(d, J=8.4Hz 2H)。MALDI-TOF MS(m/z): C₂₄H₁₈NPS, 384.579[M]⁺。结构如下:

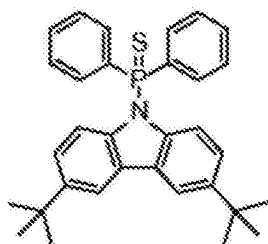


[0036]

[0037] 实施例2:光电功能材料NBuCzPS的合成

[0038] 反应瓶中加入2.79g叔丁基咔唑,抽真空,鼓氮气反复三次,氮气保护下加入20ml的无水四氢呋喃(THF),然后将装置放入到-78℃的干冰/丙酮浴中冷却10min。用注射器量取7.5ml的正丁基锂的正己烷溶液,逐滴加入到反应瓶中,氮气保护下-78℃反应1h,然后加入二苯基氯化磷2.3ml,然后室温反应8h。反应液用10ml的水淬灭反应,用3×30mL的二氯甲烷溶液萃取,有机相收集并用无水硫酸钠干燥。二氯甲烷溶液用旋转蒸发仪旋出。然后将粗产物溶解到50ml的二氯甲烷中,加入0.32g硫单质搅拌8h。用3×30mL溶液萃取,收集有机相,无水硫酸钠干燥,浓缩得粗产物,经硅胶层析柱分离纯化得到2.48g白色固体产物。产率:50%。¹H NMR(400MHz, d-DMSO, ppm): δ 8.19(s, 4H), 8.01-7.95(m, 4H), 7.69(t, J=7.6Hz 2H), 7.62-7.58(m, 2H), 7.07(d, J=8.8Hz 2H), 6.34(d, J=9.2Hz 2H), 1.28(s, 18H)。MALDI-TOF MS(m/z): C₃₂H₃₄NPS 496.133[M]⁺。结构如下:

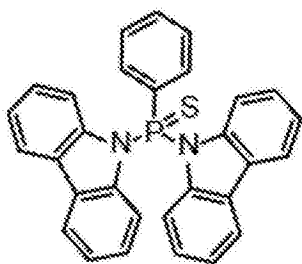
[0039]



[0040] 实施例3:光电功能材料DNCzPS的合成

[0041] 反应瓶中加入1.0g咪唑,抽真空,鼓氮气反复三次,氮气保护下加入10ml的无水四氢呋喃(THF),然后将装置放入到-78℃的干冰/丙酮浴中冷却10min。用注射器量取4.5ml 1.6M的正丁基锂的正己烷溶液,逐滴加入到反应瓶中,氮气保护下-78℃反应1h,然后加入苯基二氯化磷0.41ml,然后室温反应8h。反应液用10ml的水淬灭反应,用3×30mL的二氯甲烷溶液萃取,有机相收集并用无水硫酸钠干燥。二氯甲烷溶液用旋转蒸发仪旋出。然后将粗产物溶解到50ml的二氯甲烷中,加入0.1g硫单质搅拌8h。用3×30mL溶液萃取,收集有机相,无水硫酸钠干燥,浓缩得粗产物,经硅胶层析柱分离纯化得到0.84g白色固体产物。产率:57%。¹H NMR(400MHz, d-CDCl₃, ppm): δ8.11-8.02(m, 6H), 7.74-7.71(m, 1H), 7.57-7.52(m, 2H), 7.28-7.24(m, 4H), 7.20(d, J=8.4Hz 4H), 7.11-7.09(m, 4H)。DNCzPS结构通过单晶确定(所有的单晶数据是在温度为296K时在Bruker SMART APEX(11)-CCD上收集),其分子结构如下:

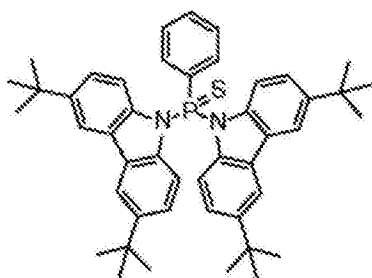
[0042]



[0043] 实施例4:光电功能材料DNBuCzPS的合成

[0044] 反应瓶中加入1.98g叔丁基咪唑,抽真空,鼓氮气反复三次,氮气保护下加入15ml的无水四氢呋喃(THF),然后将装置放入到-78℃的干冰/丙酮浴中冷却10min。用注射器量取4.43ml 1.6M的正丁基锂的正己烷溶液,逐滴加入到反应瓶中,氮气保护下-78℃反应1h,然后加入苯基二氯化磷0.43ml,然后室温反应8h。反应液用10ml的水淬灭反应,用3×30mL的二氯甲烷溶液萃取,有机相收集并用无水硫酸钠干燥。二氯甲烷溶液用旋转蒸发仪旋出。然后将粗产物溶解到50ml的二氯甲烷中,加入0.11g硫单质搅拌8h。用3×30mL溶液萃取,收集有机相,无水硫酸钠干燥,浓缩得粗产物,经硅胶层析柱分离纯化得到1.19g白色固体产物。产率:48%。¹H NMR(400MHz, d-DMSO, ppm): δ8.24(s, 4H), 7.88-7.80(m, 3H), 7.66-7.63(m, 2H), 7.12(d, J=9.2Hz 4H), 6.95(d, J=8.0Hz 4H), 1.28(s, 36H)。MALDI-TOF MS(m/z): C₄₆H₅₃N₂PS 697.127[M]⁺。结构如下:

[0045]



[0046] 有机电致发光的性能表征

[0047] 本发明的以配合物作为发光层的器件可包括:1.导电玻璃层(ITO);2.空穴注入层PEDOT:PSS;3.空穴传输层TAPC;4.激子阻挡层mCP;5.发光层;6.电子传输层(TmPyPB);7.电子注入层(LiF);8.阴极Al。

[0048] 电致发光器件的制作方法为:在高真空条件下,在经过清洗的玻璃衬底(ITO)上依次蒸镀ITO/PEDOT:PSS(30nm)/TAPC(22nm)/mCP(8nm)/Host:Flrpic(25nm,10%)/TmPyPB(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),其中Host分别为以上实施例中制备得到的NCzPS、DNCzPS、NBuzPS、DNBuCzPS材料,为了对比该材料的性能效果,采用文献Dynamically Adaptive Characteristics of Resonance Variation for Selectively Enhancing Electrical Performance of Organic Semiconductors,Ye Tao,Jianjian Xiao,Chao Zheng,et al., Angew.Chem.Int.Ed.2013,52,10491-10495中公开的NczPO和DNCzPO材料进行对比,另外,也采用mCP材料进行对照,将对照光电材料制作于上述的器件中,依同法进行性能表征试验。本发明提供的光电材料的电流效率如图3所示。电致发光器件的电流密度-电压-亮度曲线如图4所示。

[0049] 试验结果如下表所示:

[0050]

名称	熔点 / °C	分解温度 / °C	启动电压 / V	外量子效率 / % ^a	功率效率 / lm W ^{-1 a}	电流效率 / cd A ^{-1 a}
NCzPS	202	290	3.9	17.4, 15.1, 11.1	24.0, 15.6, 10.0	31.3, 27.1, 20.7
DNCzPS	273	308	2.9	21.7, 17.3, 15.3	36.6, 24.3, 16.2	39.3, 31.6, 28.1
NBuzPS	160	303	3.9	16.7, 15.4, 14.2	18.2, 12.9, 10.3	29.6, 28.0, 25.8
DNBuCzPS	-	353	3.1	22.5, 17.1, 15.0	28.3, 18.1, 12.2	36.9, 31.4, 27.9
NCzPO	143	263	2.9	13.5, 12.4, 10.5	26.2, 17.5, 10.7	26.0, 23.5, 19.5

[0051]

DNCzPO	232	335	2.6	16.5, 14.7, 12.2	37.2, 26.7, 15.8	32.3, 28.9, 23.4
mCP	-	-	3.2	10.2, 8.9, 6.8	20.2, 17.5, 9.5	22.1, 19.2, 15.1

[0052] ^a数据顺序为最大值、亮度为100cd m⁻²、亮度为1000cd m⁻²。

[0053] 从表中可以看出,本发明公开的光电功能材料的最大外量子效率、功率效率都优于对照材料。

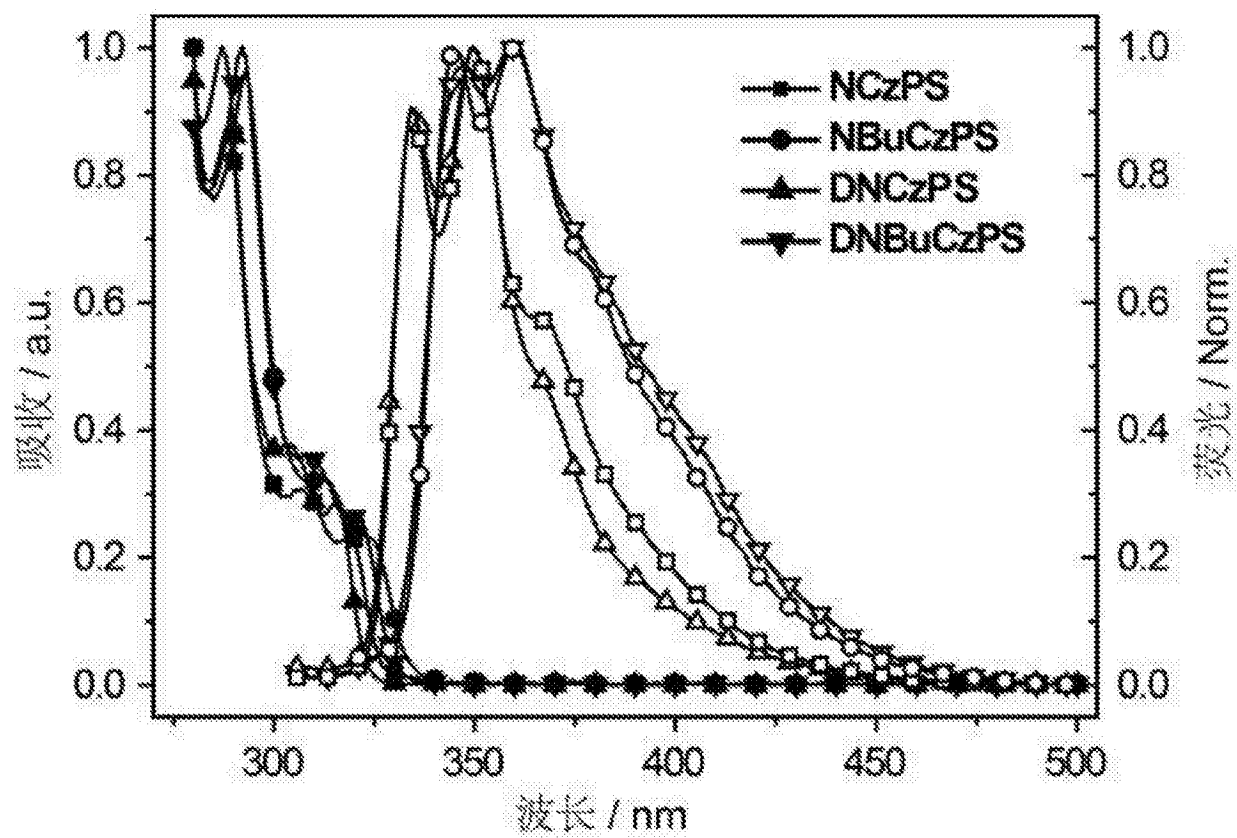


图1

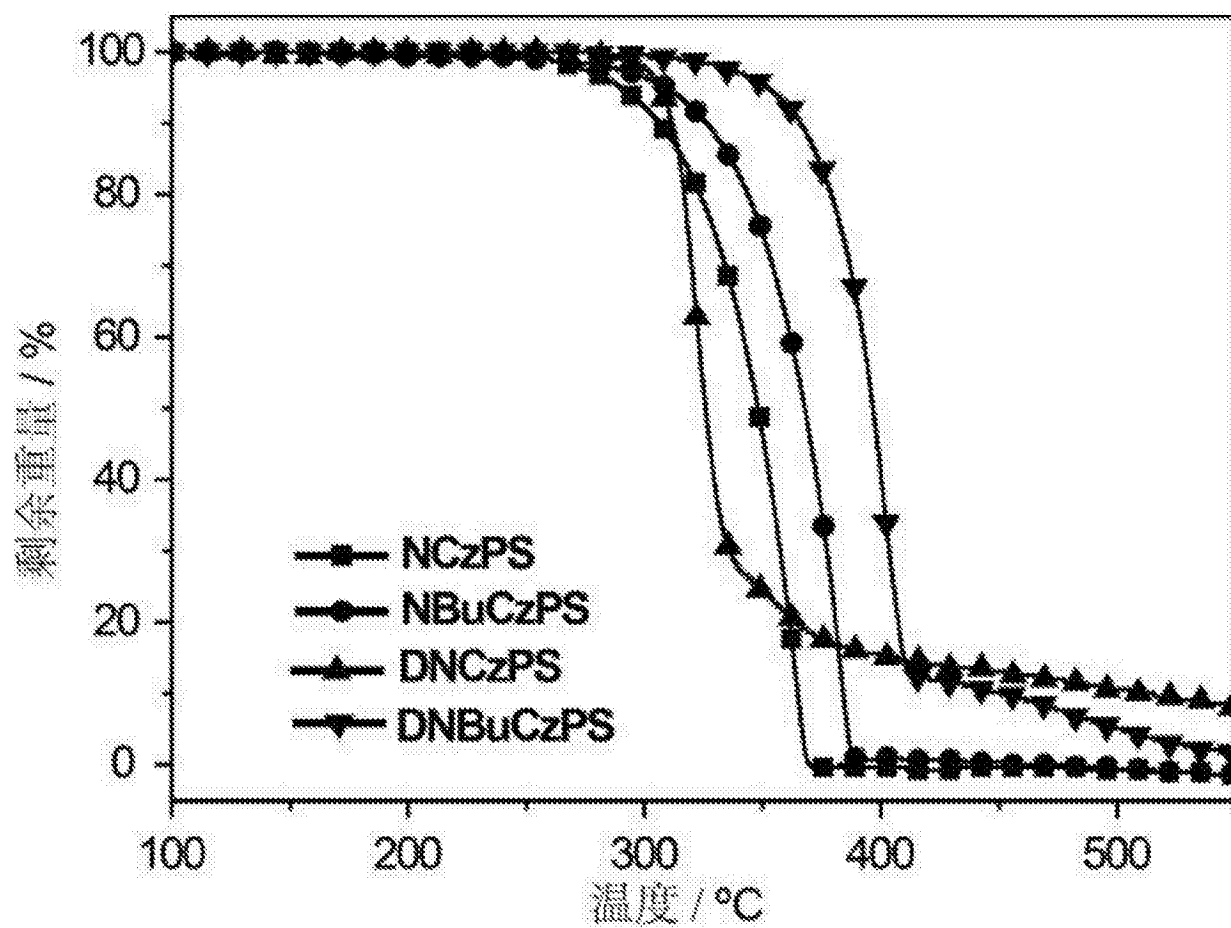


图2

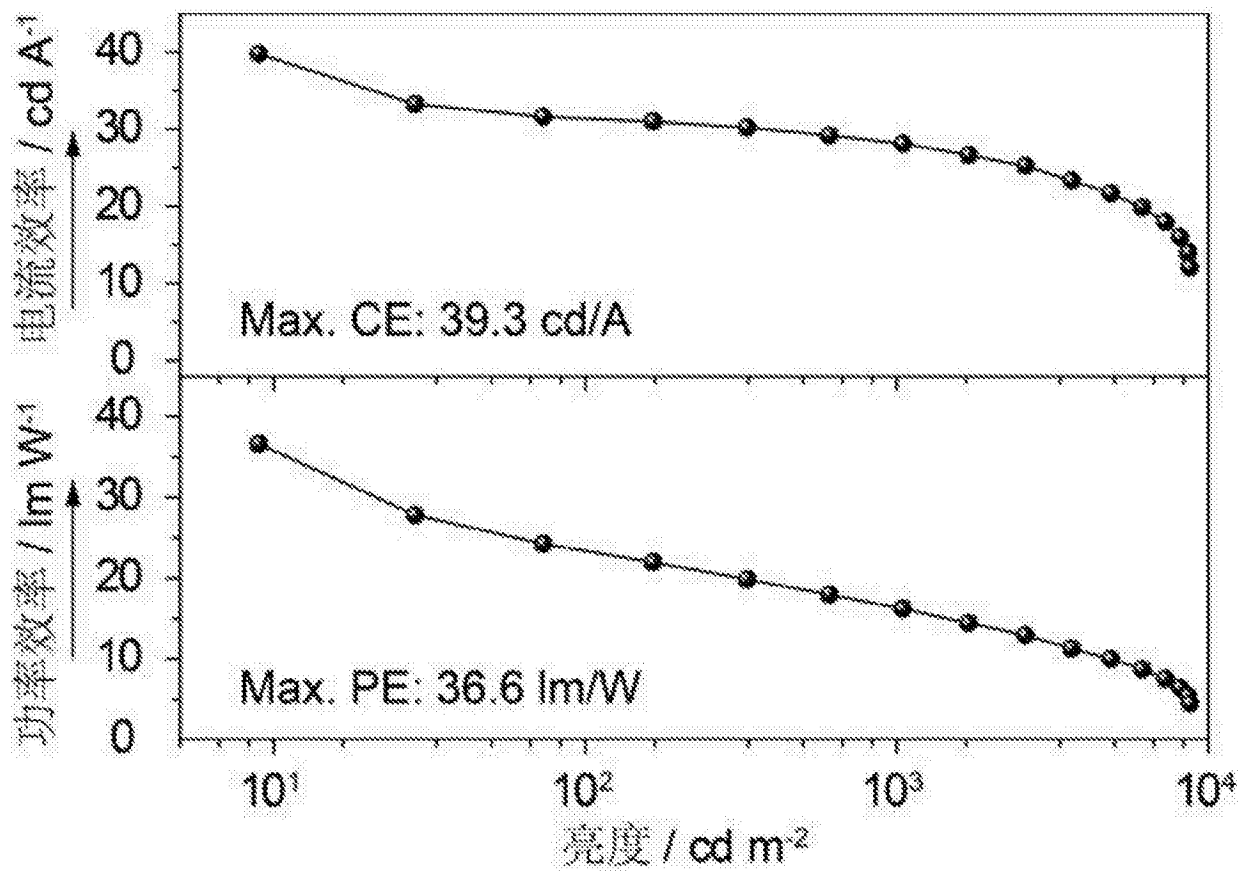


图3

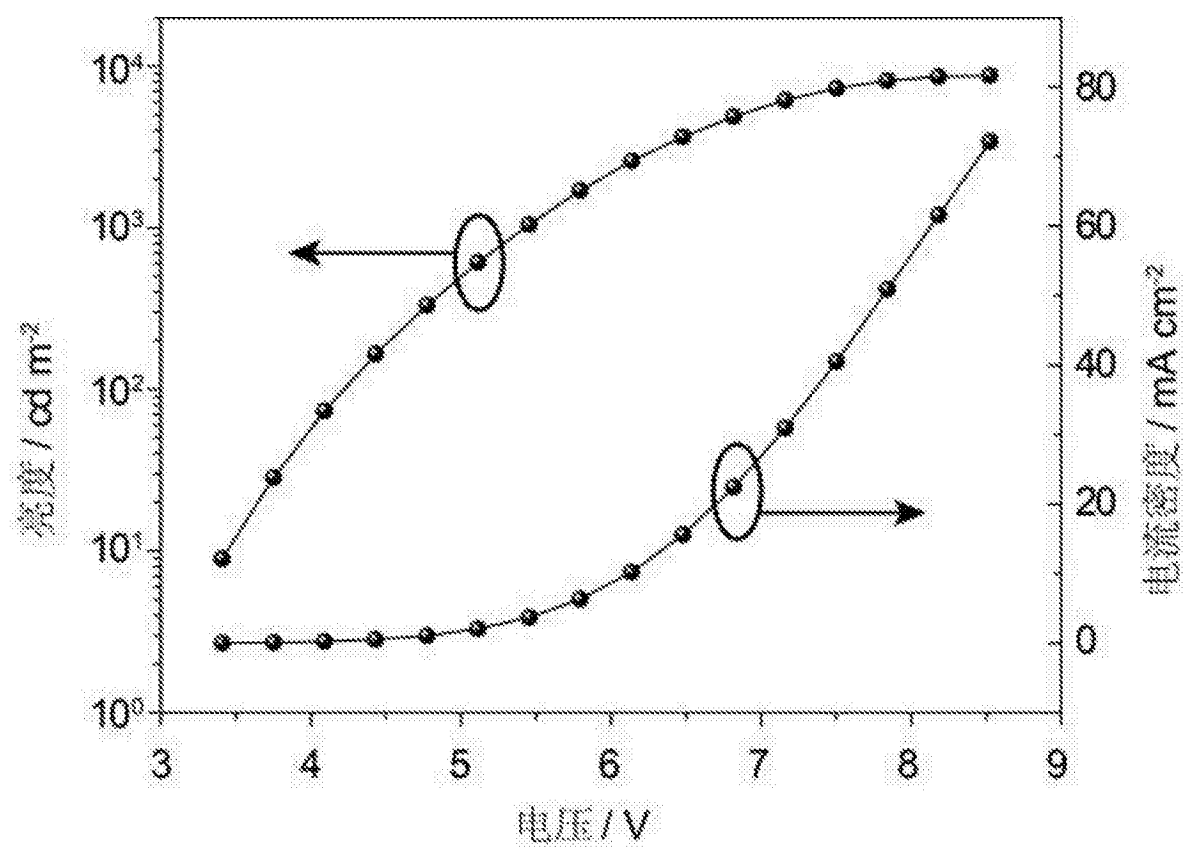


图4

专利名称(译)	一种含N-P=S共振结构的光电功能材料、制备方法及应用		
公开(公告)号	CN104212439B	公开(公告)日	2016-08-17
申请号	CN201410404987.3	申请日	2014-08-15
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	陈润锋 黄维 陶冶 马力		
发明人	陈润锋 黄维 陶冶 马力		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/572 H01L51/54		
代理人(译)	邓唯		
其他公开文献	CN104212439A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种含N-P=S共振结构的光电功能材料、制备方法及应用，其结构如式(1)所示：(1)其中Ar表示咪唑或者叔丁基咪唑，Ph是苯基。含有N-P=S共振结构，动态调节电学性能，高三线态能级，双极传输型的光电功能材料，其优点是：原料廉价，合成方法简便，并且该类材料具有良好的溶解性、成膜性和稳定性。通过引入N-P=S的共振结构可以明显的改善材料的载流子传输能力，赋予其优异的空穴传输和电子传输能力。利用本发明材料制备的电致发光器件，具有高效率、较低的启亮电压以及稳定的电致发光性能，本发明对发展高效稳定的有机发光二极管具有重要意义。

