



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104513655 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310444731. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 26

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 213/38(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54(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

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 陈吉星

(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

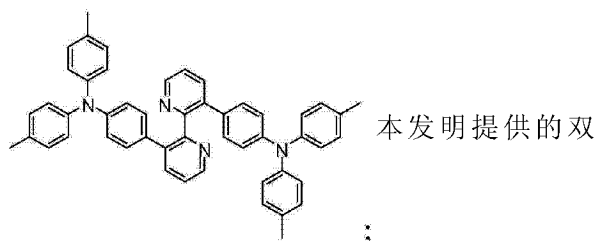
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用

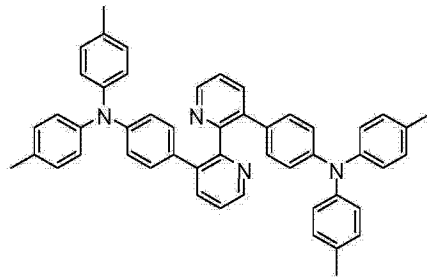
(57) 摘要

本发明属于有机电致发光材料领域，其公开了一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用，该材料的结构式如下：



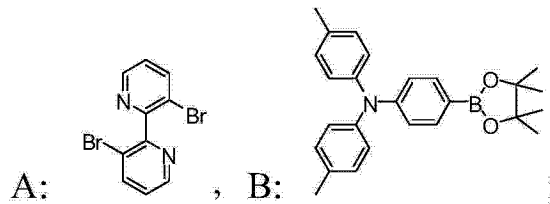
极性蓝光磷光主体材料，同时具有空穴传输性质和电子传输性质，使在发光层中空穴和电子的传输平衡，又具有较高的三线态能级，有效的防止发光过程中能量回传给双极性蓝光磷光主体材料，其可以大大提高发光效率。

1. 一种双极性蓝光磷光主体材料,其特征在于,其结构式如下:

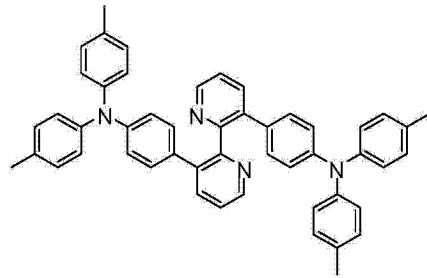


2. 一种如权利要求 1 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,



在无氧环境下,将摩尔比为 1:2 ~ 2.4 的化合物 A 和 B 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂溶解后,于 70 ~ 130°C 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,停止反应并冷却到室温,分离提纯反应液,即得如下结构式表示的所述双极性蓝光磷光主体材料:



3. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为双三苯基膦氯化钯或四三苯基膦钯,且所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

4. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为摩尔比为 1:4 ~ 8 的有机钯与有机膦配体的混合物,且所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

5. 根据权利要求 4 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有机钯为醋酸钯或三二氯苄基丙酮二钯;所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或 2- 双环己基膦 -2',6'-二甲氧基联苯。

6. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,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,且碱溶液中,碱溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

7. 根据权利要求 2 至 6 任一所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,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。

8. 根据权利要求 2 至 6 任一所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

9. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,分离提纯反应液包括:

反应停止后,用二氯甲烷萃取多次后合并有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产品,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

10. 一种权利要求 1 所述的双极性蓝光磷光主体材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,尤其涉及一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用。

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。

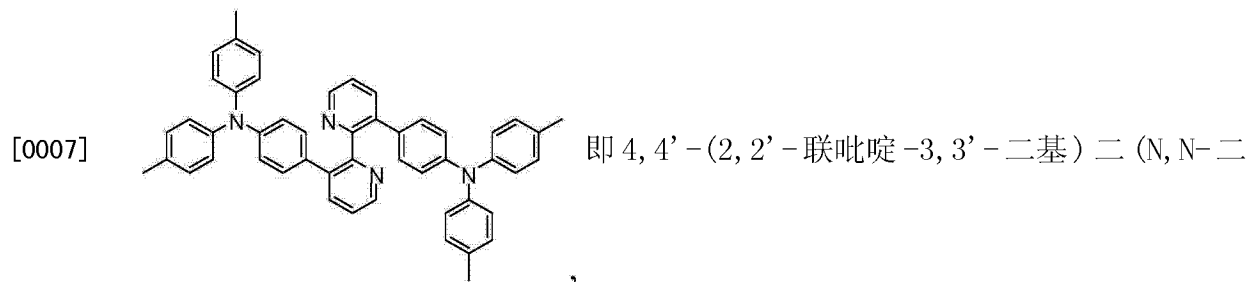
[0003] 近年来,绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率。而高效的蓝色磷光器件却很少,主要原因是缺乏同时具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级(E_T)的主体材料。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于提供一种具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级的双极性蓝光磷光主体材料。

[0005] 本发明的技术方案如下:

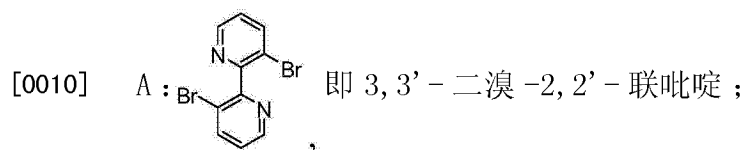
[0006] 本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料,其结构如式所示:

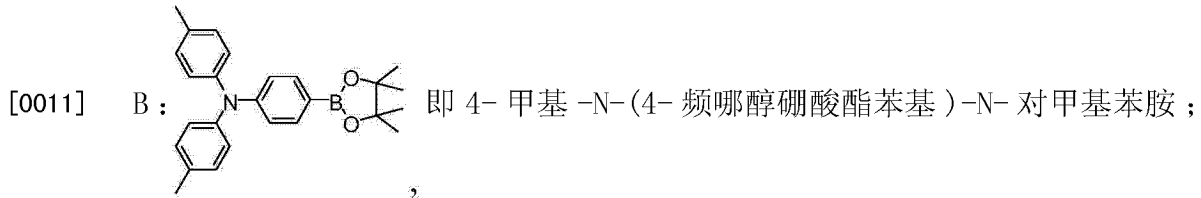


对甲基苯胺)。

[0008] 本发明还提供一种上述所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,包括如下步骤:

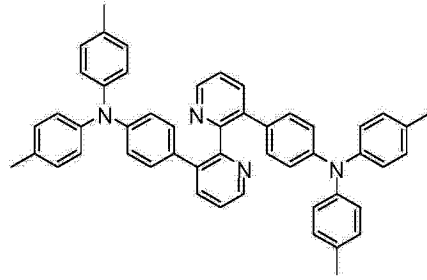
[0009] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,





[0012] 在无氧环境下,将摩尔比为 1:2 ~ 2.4 的化合物 A 和 B 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂溶解后,于 70 ~ 130°C 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,停止反应并冷却到室温,分离提纯反应液,即得如下结构式表示的所述双极性蓝光磷光主体材料:

[0013]



[0014] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法中,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯;或者所述催化剂为摩尔比为 1:4 ~ 8 的有机钯与有机膦配体的混合物,且所述有机钯为醋酸钯或三二氯苄基丙酮二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯;所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0015] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法中,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,且碱溶液中,碱溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

[0016] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法中,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。

[0017] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法中,Suzuki 耦合反应,优选反应温度为 90 ~ 120°C,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0018] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法中,所述无氧环境优选氮气、氩气中的一种或两种组成的无氧环境。

[0019] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法中,分离提纯反应液包括:

[0020] 反应停止后,用二氯甲烷萃取多次后合并有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产品,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50°C 干燥 24h 后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

[0021] 本发明还提供上述双极性蓝光磷光主体材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

[0022] 该有机电致发光器件的结构包括基底,以及依次层叠在基底表面的阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入缓冲层、阴极;其中:

[0023] 阳极采用方块电阻为 10 ~ 20 Ω/□ 的氧化铟锡(ITO);

[0024] 空穴注入层采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS);

[0025] 空穴传输层采用 N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺

(NPD)；

[0026] 发光层主体发光材料采用 4,4'-(2,2'-联吡啶-3,3'-二基)二(N,N-二对甲基苯胺)(用 P 表示),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)(FIrpic),发光层表示为 P:FIrpic；

[0027] 电子传输层采用三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)；

[0028] 电子注入缓冲层采用氟化锂；以及

[0029] 阴极采用金属铝。

[0030] 该有机电致发光器件的结构可以表示为:ITO/PEDOT:PSS/NPD/P:FIrpic/ Alq_3 /LiF/Al。

[0031] (1) 本发明所述的双极性蓝光磷光主体材料中,三苯胺是一个优良的空穴传输单元且三线态能级高,联吡啶为缺电子基团。因此该材料同时具有空穴传输性质和电子传输性质,使在发光层中空穴和电子的传输平衡,大大提高发光效率；

[0032] (2) 本发明所述的双极性蓝光磷光主体材料具有较高的三线态能级,有效的防止发光过程中能量回传给双极性蓝光磷光主体材料,从而提高发光效率；

[0033] (3) 本发明所述的双极性蓝光磷光主体材料的热稳定性较好；

[0034] (4) 上述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,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。

附图说明

[0035] 图 1 为实施例 1 制得的双极性蓝光磷光主体材料的热失重分析图；

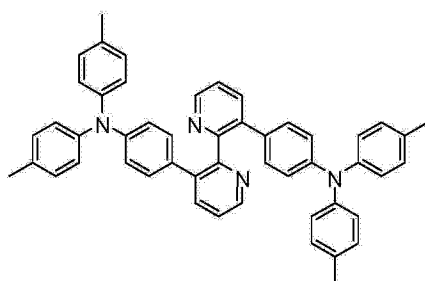
[0036] 图 2 为实施例 5 的有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0037] 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,化合物 A 和化合物 B 均购自于太平洋化源有限公司。

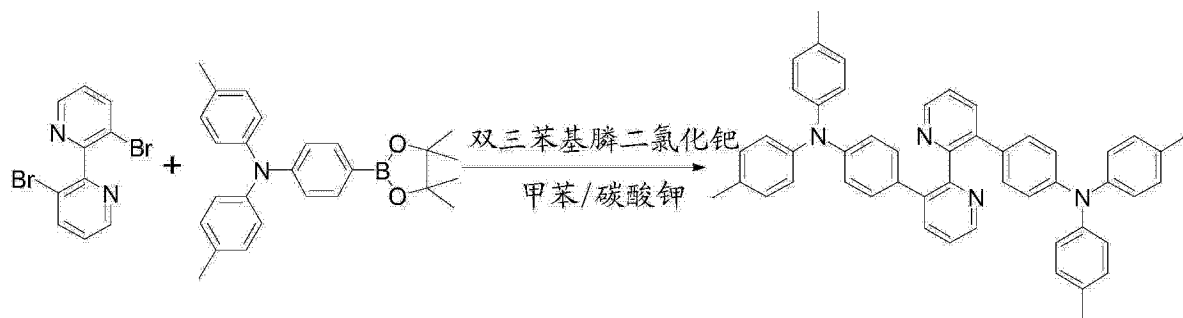
[0038] 实施例 1: 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,即 4,4'-(2,2'-联吡啶-3,3'-二基)二(N,N-二对甲基苯胺),结构式如下:

[0039]



[0040] 该化合物的制备工艺如下:

[0041]



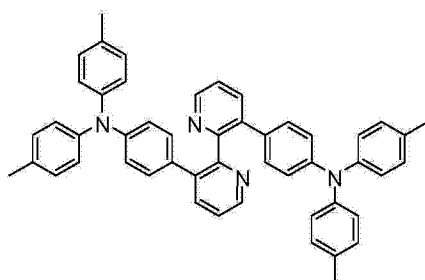
[0042] 在氩气保护下,3,3'-二溴-2,2'-联吡啶(62mg,0.2mmol)、4-甲基-N-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-N-对甲基苯胺(154mg,0.4mmol)加入盛有10ml甲苯溶剂的烧瓶中,充分溶解后将碳酸钾(2mL,2mol/L)溶液加入到烧瓶中,抽真空除氧并充入氩气,然后加入双三苯基膦二氯化钯(5.6mg,0.008mmol);将烧瓶加热到120℃进行Suzuki耦合反应24h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取多次后合并有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产品,粗产物采用体积比为10:1的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下50℃干燥24h后,即得所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为78%。

[0043] 质谱: m/z 698.3 (M^+ +1);元素分析(%) $C_{50}H_{42}N_4$:理论值:C85.93,H6.06,N8.02;实测值:C85.89,H6.12,N8.10。

[0044] 图1为实施例1制得的双极性蓝光磷光主体材料的热失重分析图;其中,热失重分析是由Perkin-Elmer Series7热分析系统测量完成的,测量是在室温大气中完成。由图1可知,双极性蓝光磷光主体材料5%的热失重温度(T_d)是376℃。

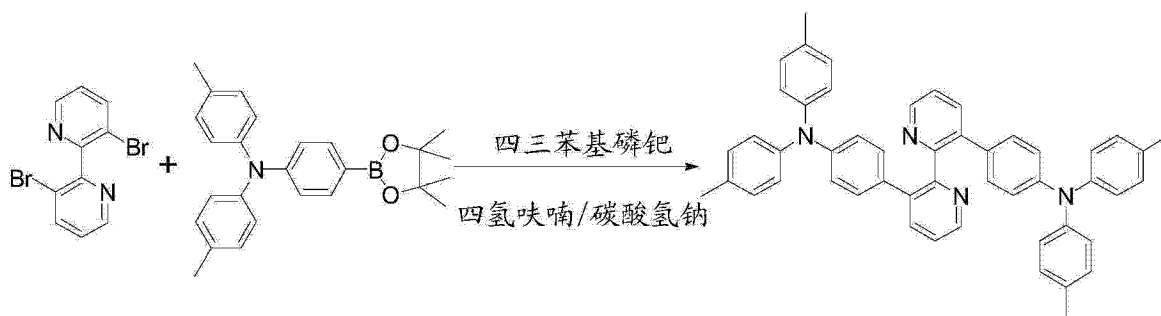
[0045] 实施例2:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,即4,4'-(2,2'-联吡啶-3,3'-二基)二(N,N'-二对甲基苯胺),结构式如下:

[0046]



[0047] 该化合物的制备工艺如下:

[0048]

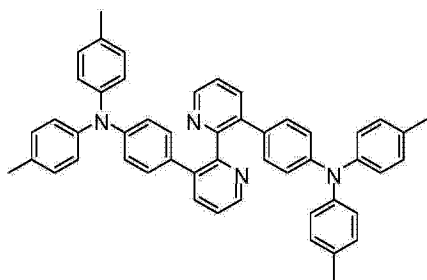


[0049] 氮气和氩气混合气保护下,将3,3'-二溴-2,2'-联吡啶(94mg,0.3mmol)、4-甲

基-N-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-N-对甲基苯胺 (253mg, 0.66mmol) 和 15mL 四氢呋喃加入 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, 用二氯甲烷萃取多次后合并有机相, 然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干, 得到粗产品, 粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质, 该晶体物质在真空下 50℃ 干燥 24h 后, 即得所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为 83%。

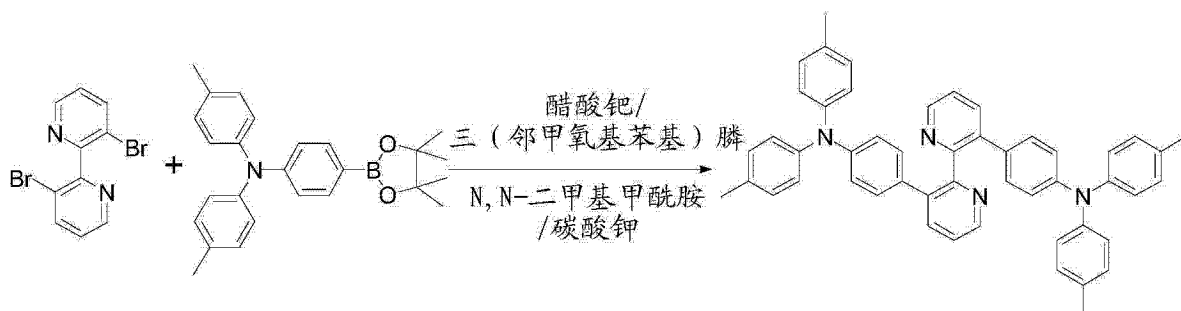
[0050] 实施例 3: 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料, 即 4,4'-(2,2'-联吡啶-3,3'-二基)二(N,N-二对甲基苯胺), 结构式如下:

[0051]



[0052] 该化合物的制备工艺如下:

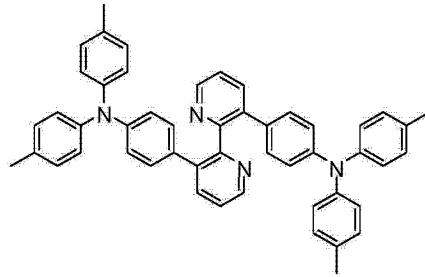
[0053]



[0054] 氮气保护下, 将 3,3'-二溴-2,2'-联吡啶 (94mg, 0.3mmol)、4-甲基-N-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-N-对甲基苯胺 (277mg, 0.72mmol)、醋酸钯 (3.5mg, 0.015mmol) 和三(邻甲基苯基)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, 用二氯甲烷萃取多次后合并有机相, 然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干, 得到粗产品, 粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质, 该晶体物质在真空下 50℃ 干燥 24h 后, 即得所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为 81%。

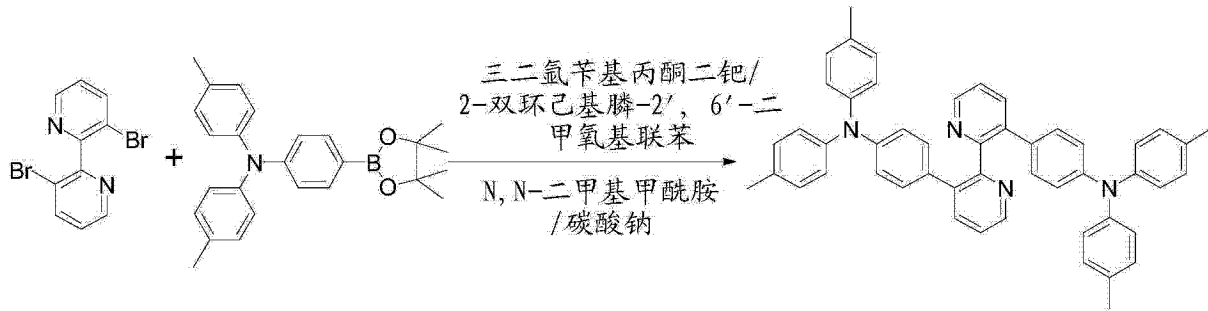
[0055] 实施例 4: 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料, 即 4,4'-(2,2'-联吡啶-3,3'-二基)二(N,N-二对甲基苯胺), 结构式如下:

[0056]



[0057] 该化合物的制备工艺如下：

[0058]



[0059] 氩气保护下,将 3,3'-二溴-2,2'-联吡啶 (94mg, 0.3mmol)、4-甲基-N-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-N-对甲基苯胺 (277mg, 0.69mmol)、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。随后往烧瓶中通氩气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 90℃ 进行 Suzuki 耦合反应 36h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取多次后合并有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产品,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃ 干燥 24h 后,即得所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为 85%。

[0060] 实施例 5：

[0061] 本实施为有机电致发光器件,其以本发明制得的 4,4'-(2,2'-联吡啶-3,3'-二基)二(N,N-二对甲基苯胺)作为发光层的主体材料。

[0062] 有机电致发光器件 300,其结构如图 2 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。

[0063] 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。

[0064] 阳极 302 采用方块电阻为 10 ~ 20 Ω / □ 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 20nm,发光层 305 主体发光材料采用 4,4'-(2,2'-联吡啶-3,3'-二基)二(N,N-二对甲基苯胺),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 采用三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃),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。

[0065] 该有机电致发光器件的空穴注入层 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 及阴极 308 均采用热蒸发工艺沉积完成,真空度为 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 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 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 。

[0066] 该电致发光器件具有较高的发光效率,可广泛应用在蓝色或白色等发光领域。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 (Keithley2400Sourcemeeter、Keithley2000Cuirrentmeter) 完成的所有测量均在室温大气中完成。该有机电致发光器件的最大电流效率为 $9.7\text{cd}/\text{A}$,最大亮度为 $22590\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0067] 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。

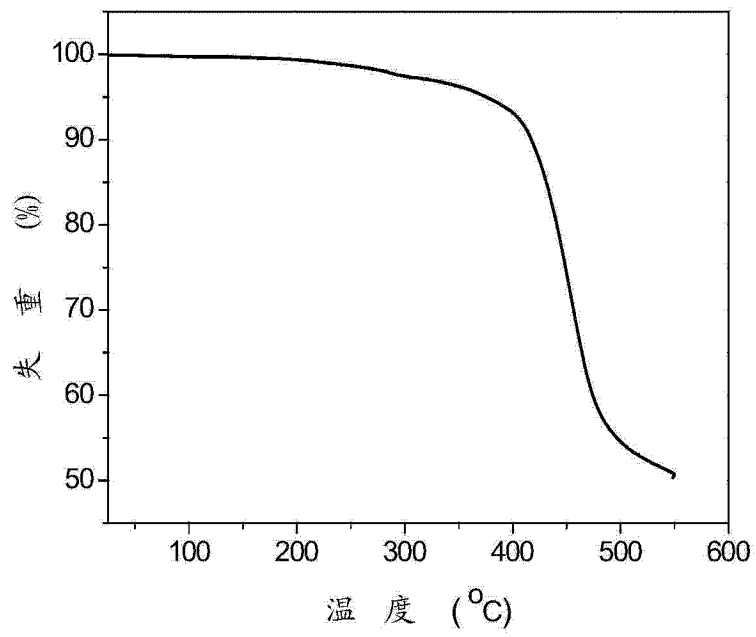


图 1

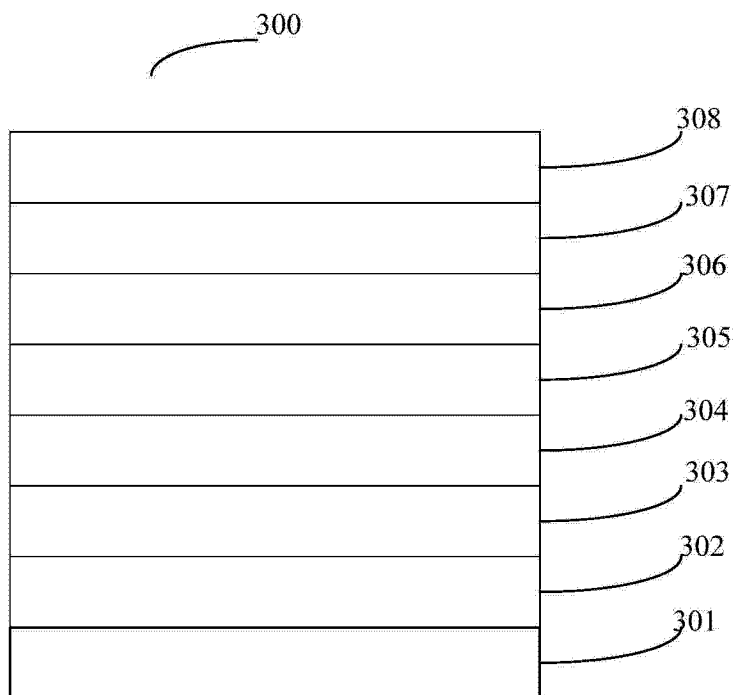
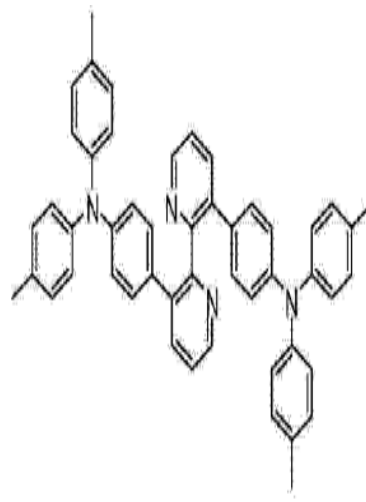


图 2

专利名称(译)	一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104513655A	公开(公告)日	2015-04-15
申请号	CN201310444731.0	申请日	2013-09-26
[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 陈吉星		
发明人	周明杰 张振华 王平 陈吉星		
IPC分类号	C09K11/06 C07D213/38 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料领域，其公开了一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用，该材料的结构式如下：本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料，同时具有空穴传输性质和电子传输性质，使在发光层中空穴和电子的传输平衡，又具有较高的三线态能级，有效的防止发光过程中能量回传给双极性蓝光磷光主体材料，其可以大大提高发光效率。



本发明提供的双