



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104513656 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310444735. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 26

C09K 11/06(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07D 519/00(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

C07D 471/04(2006. 01)

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 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

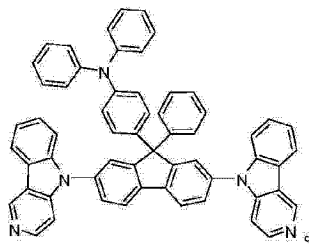
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(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

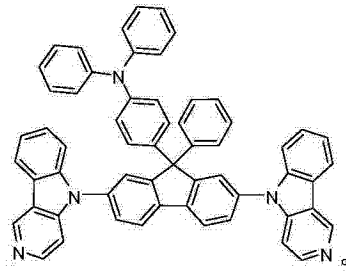
本发明有机电致发光材料领域, 其公开了一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用; 该材料的结构式如下:



本发明提供的双极性

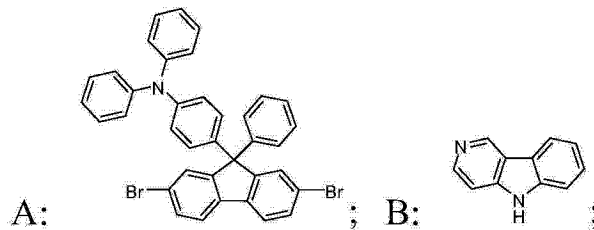
蓝光磷光主体材料同时具有空穴传输性质和电子传输性质, 使在发光层中空穴和电子的传输平衡, 又具有较高的三线态能级, 有效的防止发光过程中能量回传给主体材料, 从而大大提高了其发光效率。

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:

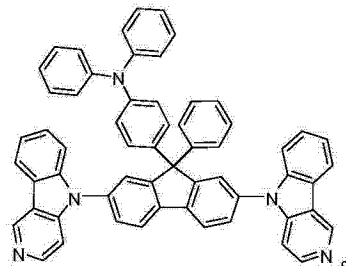


2. 一种如权利要求 1 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B,



在无氧环境下,将化合物 A 溶解在有机溶剂中,再往有机溶剂中加入化合物 B、无机碱以及催化剂,得到混合溶液,化合物 A 和 B 摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4;将该混合溶液在 70 ~ 120℃下反应 6 ~ 15 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,所述无机碱为碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯及磷酸钾中的至少一种;所述无机碱与所述化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

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,所述催化剂为铜粉、碘化亚铜或氧化亚铜;所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ~ 1:5。

5. 根据权利要求 2 至 4 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,所述有机溶剂为四氢呋喃、乙腈、甲苯及 N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

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,所述分离提纯反应液包括:

反应停止后,过滤反应液并水洗滤物,得到固体粗产物;然后将该粗产物用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离后,再在真空下 50℃干燥 24h 后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

7. 一种如权利要求 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。

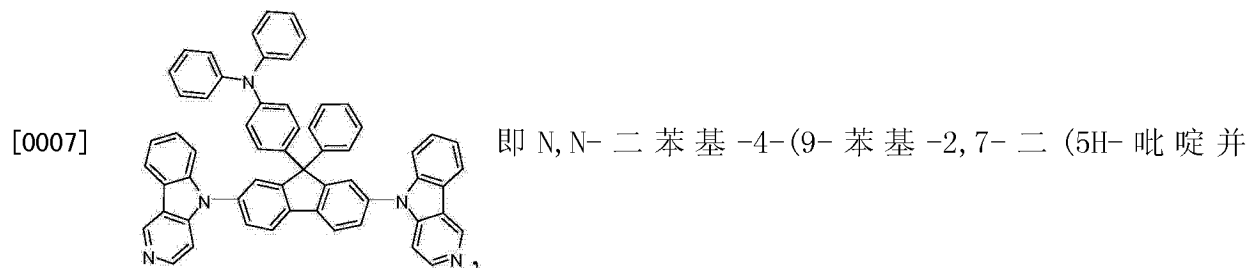
[0003] 近年来,绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率。而高效的蓝色磷光器件却很少,主要原因是缺乏同时具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级(E_T)的主体材料。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于提供一种载流子传输性能较好、三线态能级极高的双极性蓝光磷光主体材料。

[0005] 本发明的技术方案如下:

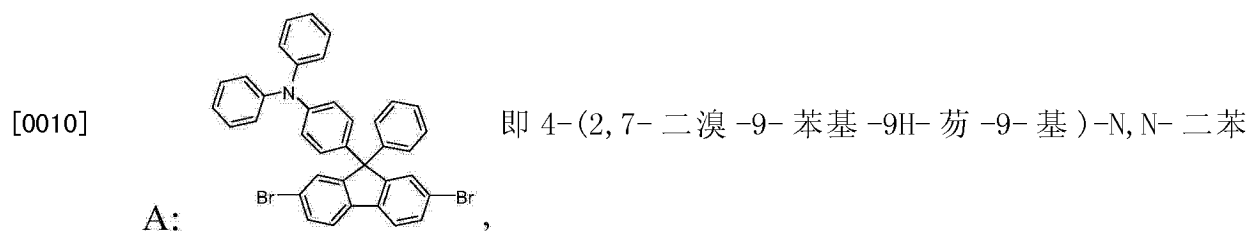
[0006] 本发明提供一种双极性蓝光磷光主体材料,其结构式如下所示:



[4,3-b] 吡啶-5-基)-9H-芴-9-基)苯胺。

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

[0009] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B,

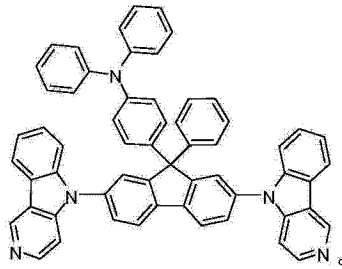


基苯胺;

[0011] B:  即 5H-吡啶并 [4,3-b] 吲哚；

[0012] 在无氧环境下,将化合物 A 溶解在有机溶剂中,再往有机溶剂中加入化合物 B、无机碱以及催化剂,得到混合溶液,化合物 A 和 B 摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4;将该混合溶液在 70 ~ 120°C 下反应 6 ~ 15 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] 所述制备方法中,所述催化剂为铜(Cu)粉、碘化亚铜(CuI)、氧化亚铜(Cu₂O)其中的一种,所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ~ 1:5。

[0015] 所述制备方法中,所述无机碱选自碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸钾(K₂CO₃)、碳酸铯(Cs₂CO₃)及磷酸钾(K₃PO₄)中的至少一种,所述无机碱与所述化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

[0016] 所述制备方法中,有机溶剂选自溶剂为四氢呋喃(THF)、乙腈(MeCN)、甲苯(Tol)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的至少一种。

[0017] 所述制备方法中,所述分离提纯反应液包括:

[0018] 反应停止后,过滤反应液并水洗滤物,得到固体粗产物;然后将该粗产物用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离后,再在真空下 50°C 干燥 24h 后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

[0019] 所述制备方法中,无氧环境主要由氮气、氩气中的一种或两种构成。

[0020] 本发明还提供一种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。

[0021] 本发明提供的有机电致发光器件,其结构包括由玻璃以及层叠在玻璃表面的导电阳极层(ITO)构成的衬底 1,以及依次层叠在导电阳极层表面的空穴注入层 2 (材质为 CuPc)、空穴传输/电子阻挡层 3 (材质为 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD))、发光层 4 (材质为 N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并[4,3-b]吲哚-5-基)-9H-芴-9-基)苯胺(用 P 表示)作为主体材料掺杂 10wt% 的双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III)(FIrpic)组成的混合材料,表示为 P:FIrpic)、电子传输/空穴阻挡层 5 (材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen))、电子注入层 6 (材质为氟化锂)以及阴极层 7 (材质为铝),即其结构可以表示为:ITO/CuPc/TPD/P:FIrpic/BPhen/LiF/Al。

[0022] 本发明具有以下优点:

[0023] (1) 本发明提供了一种具有双极性载流子传输能力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,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。

[0024] (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主体材料,从而提高发光效率。

[0025] (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。

[0026] (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

[0027] 图 1 为实施例 1 中制得的双极性蓝光磷光主体材料热失重分析图;

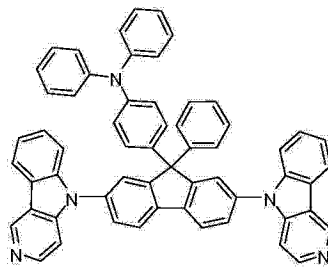
[0028] 图 2 为实施例 6 中制得的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0029] 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。

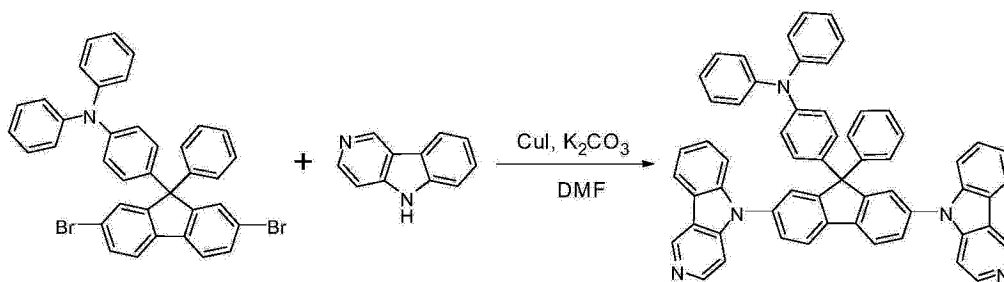
[0030] 实施例 1: 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为 :N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-5-基)-9H-芴-9-基)苯胺,结构式如下:

[0031]



[0032] 该化合物的制备工艺如下:

[0033]



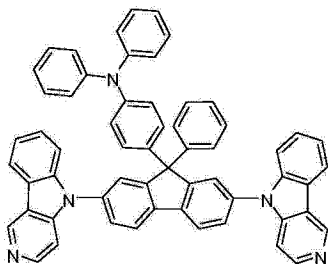
[0034] 在氮气保护下,将 4-(2,7-二溴-9-苯基-9H-芴-9-基)-N,N-二苯基苯胺(51.4g, 80mmol)溶解在 200mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,然后加入 5H-吡啶并[4,3-b]吡啶(27.0g, 160mmol),碳酸钾(22.1g, 160mmol),碘化亚铜(1.52g, 8mmol),得到混合溶液,该混合溶液在 120°C 下搅拌反应 6 小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离,再在真空下 50°C 干燥 24h 得到灰白色固体双极性蓝光磷光主体材料。产率为 78%。

[0035] 质谱 :m/z817.3 ($M^+ + 1$); 元素分析 (%) $C_{59}H_{39}N_5$: 理论值 :C86.63, H4.81, N8.56; 实测值 :C86.68, H4.73, N8.60.

[0036] 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380℃。

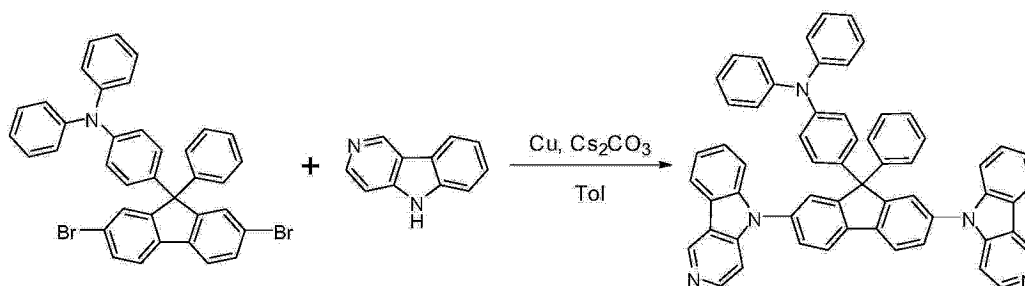
[0037] 实施例2:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为:N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-5-基)-9H-芴-9-基)苯胺,结构式如下:

[0038]



[0039] 该化合物的制备工艺如下:

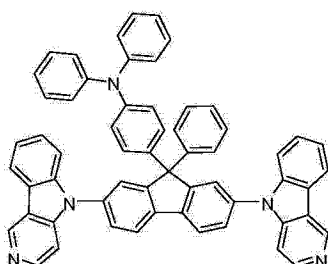
[0040]



[0041] 在氩气保护下,将4-(2,7-二溴-9-苯基-9H-芴-9-基)-N,N-二苯基苯胺(51.4g, 80mmol)溶解在200mL甲苯(Tol)溶液中,然后加入5H-吡啶并[4,3-b]吡啶(29.7g, 176mmol),碳酸铯(57.2g, 176mmol),铜粉(0.768g, 12mmol),得到混合溶液,该混合溶液在110℃下搅拌反应9小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离,再在真空下50℃干燥24h得到灰白色固体双极性蓝光磷光主体材料。产率为84%。

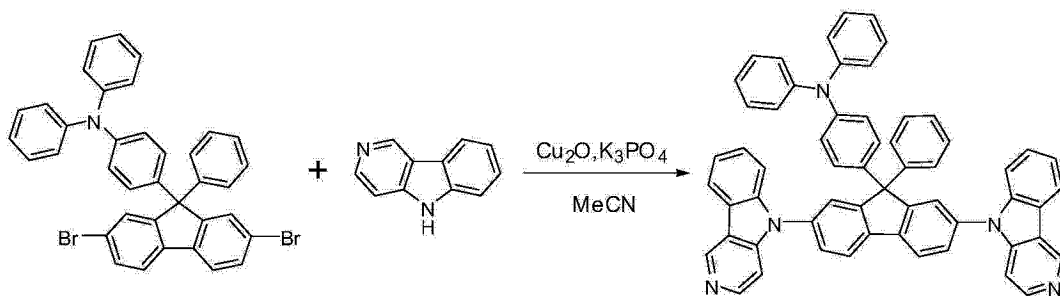
[0042] 实施例3:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为:N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并[4,3-b]吡啶-5-基)-9H-芴-9-基)苯胺,结构式如下:

[0043]



[0044] 该化合物的制备工艺如下:

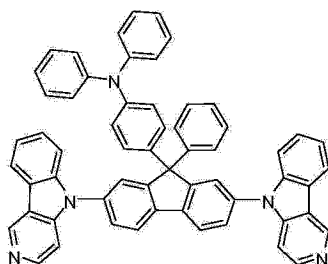
[0045]



[0046] 在氮气保护下,将4-(2,7-二溴-9-苯基-9H-芴-9-基)-N,N-二苯基苯胺(51.4g, 0mmol)溶解在200mL乙腈(MeCN)溶液中,然后加入5H-吡啶并[4,3-b]吲哚(28.6g, 192mmol),磷酸钾(39g, 184mmol),氧化亚铜(2.3g, 16mmol),得到混合溶液,该混合溶液在90℃下搅拌反应12小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离,再在真空下50℃干燥24h得到灰白色固体双极性蓝光磷光主体材料。产率为75%。

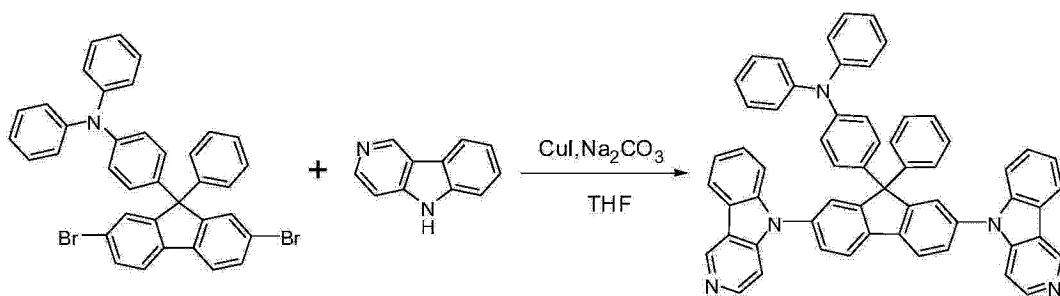
[0047] 实施例4:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为:N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并[4,3-b]吲哚-5-基)-9H-芴-9-基)苯胺,结构式如下:

[0048]



[0049] 该化合物的制备工艺如下:

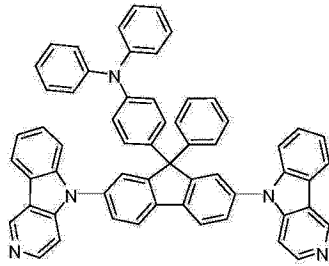
[0050]



[0051] 在氮气和氩气混合气保护下,将4-(2,7-二溴-9-苯基-9H-芴-9-基)-N,N-二苯基苯胺(51.4g, 80mmol)溶解在200mL四氢呋喃(THF)溶液中,然后加入5H-吡啶并[4,3-b]吲哚(31.1g, 184mmol),碳酸钠(20.4g, 192mmol),碘化亚铜(2.6g, 13.6mmol),得到混合溶液,该混合溶液在70℃下搅拌反应15小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离,再在真空下50℃干燥24h得到灰白色固体双极性蓝光磷光主体材料。产率为80%。

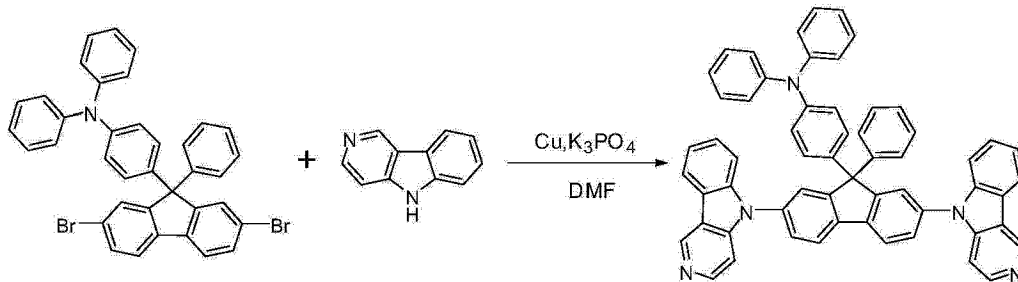
[0052] 实施例5:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为:N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并[4,3-b]吲哚-5-基)-9H-芴-9-基)苯胺,结构式如下:

[0053]



[0054] 该化合物的制备工艺如下：

[0055]



[0056] 在氮气保护下，将 4-(2,7-二溴-9-苯基-9H-芴-9-基)-N,N-二苯基苯胺 (51.4g, 80mmol) 溶解在 200mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中，然后加入 5H-吡啶并 [4,3-b] 吲哚 (28.4g, 168mmol)，磷酸钾 (42.4g, 200mmol)，铜粉 (1g, 16mmol)，得到混合溶液，该混合溶液在 100℃ 下搅拌反应 15 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体双极性蓝光磷光主体材料。产率为 79%。

[0057] 实施例 6：

[0058] 本实施例为有机电致发光器件，其以实施例 1 至 5 任一制得的 N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并 [4,3-b] 吲哚-5-基)-9H-芴-9-基) 苯胺作为发光层的主体材料。

[0059] 如图 2 所示，该有机电致发光器件包括由玻璃以及层叠在玻璃表面的导电阳极层 (ITO) 构成的衬底 1，以及依次层叠在导电阳极层表面的空穴注入层 2 (材质为 CuPc)、空穴传输 / 电子阻挡层 3 (材质为 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (TPD))、发光层 4 (材质为 N,N-二苯基-4-(9-苯基-2,7-二(5H-吡啶并 [4,3-b] 吲哚-5-基)-9H-芴-9-基) 苯胺 (用 P 表示) 作为主体材料掺杂 10wt% 的双(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C2 吡啶甲酰合铱 (III) (FIrpic) 组成的混合材料，表示为 P:FIrpic)、电子传输 / 空穴阻挡层 5 (材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉 (BPhen))、电子注入层 6 (材质为氟化锂) 以及阴极层 7 (材质为铝)。

[0060] 电致发光器件制作的具体方法为：在经过清洗的衬底 1 的导电阳极层 (ITO) 上依次蒸镀空穴注入层 2 (CuPc)、空穴传输 / 电子阻挡层 3 (TPD)、发光层 4 (P:FIrpic)、电子传输 / 空穴阻挡层 5 (BPhen)、电子注入层 6 (LiF) 以及阴极层 7 (Al)；其中，各功能层的厚度分别为：衬底 1 的 ITO 层 (150nm)、空穴注入层 2 (30nm)、空穴传输 / 电子阻挡层 3 (20nm)、发光层 4 (20nm)、电子传输 / 空穴阻挡层 5 (30nm)、电子注入层 6 (1nm)、阴极层 7 (100nm)。

[0061] 该有机电致发光器件的结构可以表示为：ITO/CuPc/TPD/P:FIrpic/BPhen/LiF/Al；其中，斜杆表示层状结构。

[0062] 对有机电致发光器件电流 - 亮度 - 电压特性测试可知,该有机电致发光器件的最大电流效率为 12.0cd/A,最大亮度为 23610cd/m²;其中,电流 - 亮度 - 电压特性测试是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400SourceMeter、Keithley2000Currentmeter)下、室温大气中完成的。

[0063] 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。

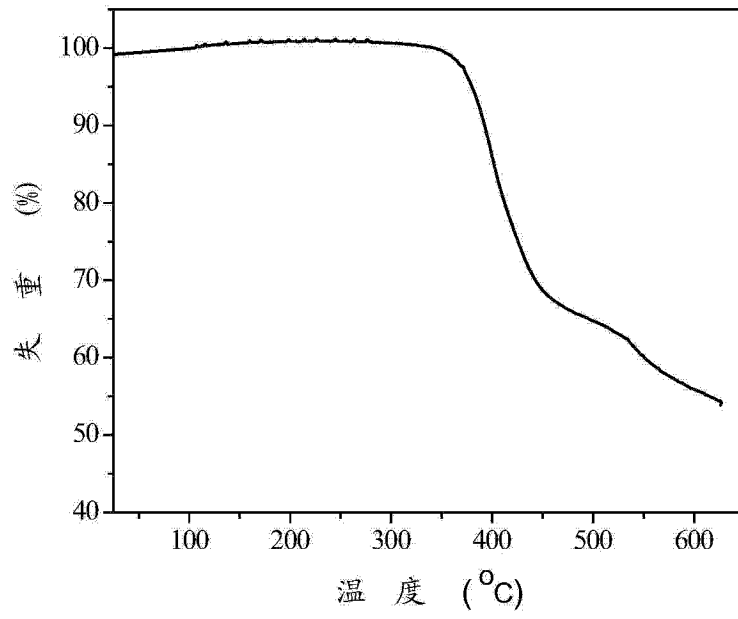


图 1

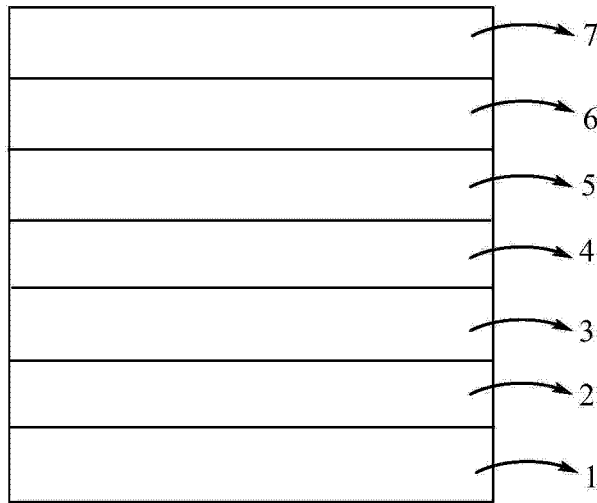
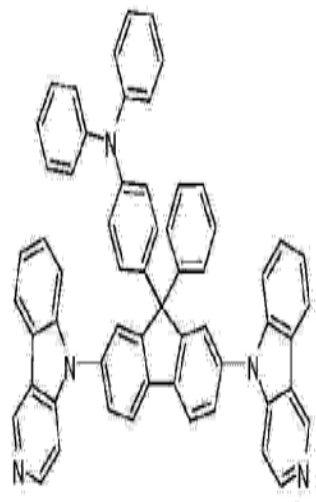


图 2

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	CN104513656A	公开(公告)日	2015-04-15
申请号	CN201310444735.9	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 C07D519/00 C07D471/04 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明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主体材料，从而大大提高了其发光效率。



本发明提供的双极性