



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629735 A

(43) 申请公布日 2015.05.20

(21) 申请号 201310555013.0

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

(22) 申请日 2013.11.08

C07D 471/04(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 钟铁涛

(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

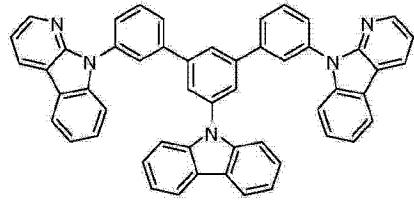
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应
用

(57) 摘要

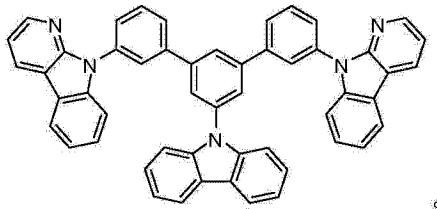
本发明属于有机电致发光器件材料领
域，其公开了一种双极性蓝光磷光主体材料
及其制备方法和应用；该材料的结构式如下：



本发明的双

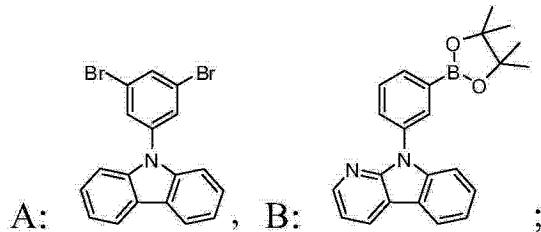
极性蓝光磷光主体材料中，咔唑为氮杂芳环结构，
是一个优良的空穴传输单元；吡啶并吲哚是一个
良好的电子传输单元；因此该材料同时具有空穴
传输性质和电子传输性质，使在发光层中空穴和
电子的传输平衡，还具有较高的三线态能级，有效
的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提
高发光效率。

1. 一种双极性蓝光磷光主体材料, 其特征在于, 其结构如式如下:

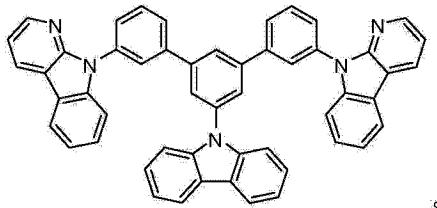


2. 一种如权利要求 1 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法, 其特征在于, 其步骤如下:

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中溶解, 得到的混合溶液于 70 ~ 130℃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, 得到如下结构式所述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二氯化钯或四三苯基膦钯; 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, 所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物, 所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:4 ~ 8; 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氨基丙酮二钯, 所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或者 2-双环己基膦-2', 6'-二甲氧基联苯。

6. 根据权利要求 5 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法, 其特征在于, 所述混合物为醋酸钯与三(邻甲基苯基)膦的混合物, 或者所述混合物为三二氨基丙酮二钯与 2-双环己基膦-2', 6'-二甲氧基联苯的混合物。

7. 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; 所述碱溶液中, 碱溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 20:1。

8. 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, 所述有

机溶剂选自为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

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，所述分离提纯反应液包括：

Suzuki 耦合反应停止后，用二氯甲烷萃取多次并合并有机相，该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后，得到粗产物，该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合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。

10. 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。

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

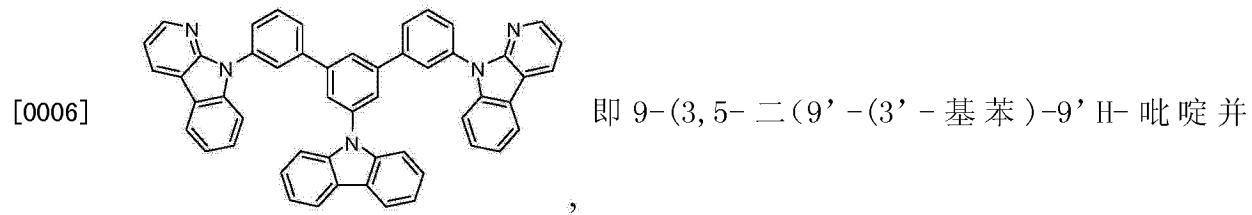
[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富，容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点，被誉为“21世纪平板显示技术”，成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体，因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获，从而实现100%的内量子效率。然而，由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长，导致三线态-T₁在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题，研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。因此，对于高效有机发光二极管来说，开发高性能的主体材料和客体材料至关重要。作为三基色之一，红光对于全色显色和固态照明非常关键。然而高效的红色磷光器件却很少，主要原因是缺乏合适的主体材料。

[0003] 目前，广泛应用于红色磷光器件的主体材料为CBP，但是它要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度(T_g)低($T_g=62^{\circ}\text{C}$)，易于结晶。另外，CBP是一种p-型材料，空穴迁移率远高于电子迁移率，不利于载流子注入和传输平衡。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于载流子注入和传输平衡较好、且不易结晶的双极性蓝光磷光主体材料。

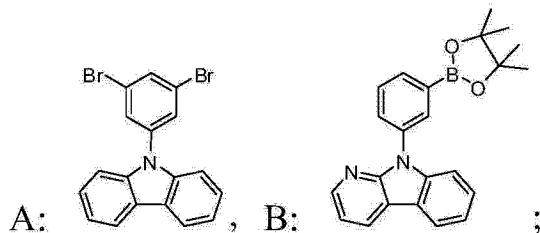
[0005] 为实现上述目的，本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料，其结构如式如下：



[0007] 本发明的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

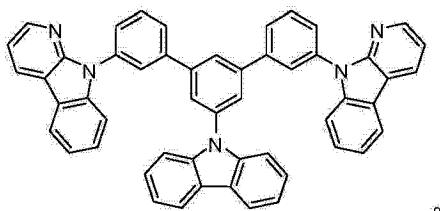
[0008] 分别提供如下结构式表示的化合物A和B，

[0009]



[0010] 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中溶解,溶解后得到的混合溶液于 70 ~ 130℃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,得到如下结构式所述双极性蓝光磷光主体材料:

[0011]



[0012] 其中,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯;或者,

[0013] 所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物,所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:4 ~ 8;优选,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)膦或者 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯;更优选,所述混合物为醋酸钯与三(邻甲基苯基)膦的混合物,或者所述混合物为三二氯苄基丙酮二钯与 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯的混合物。

[0014] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0015] 所述制备方法中,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;所述碱溶液中,碱溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 20:1。

[0016] 在优选的实施例中,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] 在优选的实施例中,Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0018] 在优选的实施例中,所述分离提纯反应液包括:

[0019] Suzuki 耦合反应停止后,用二氯甲烷萃取多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合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。

[0020] 所述制备方法中,无氧环境由氩气、氮气中的至少一种气体构成。

[0021] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛推广应用。

[0022] 本发明的又一目的在于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。

[0023] 该有机电致发光器件的结构包括导电阳极基底、以及依次层叠在导电阳极基底的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极层;其中:

[0024] 导电阳极基底包括以玻璃基底,以及沉积在玻璃基底表面的导电阳极层,改导电阳极层的材质为铟锡氧化物(ITO),因此,该导电阳极基底又称为ITO玻璃,或直接简称ITO;

[0025] 作空穴注入层的材质为PEDOT:PSS;

[0026] 空穴传输层的材质为N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPD);

[0027] 发光层的材质为上述所述双极性蓝光磷光主体材料,即(4,4'-(3',6'-二甲氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(4,1-苯撑))二(二苯基膦硫)(用P表示)掺杂20%质量百分比的三[1-苯基异喹啉-C₂,N]铱(III)(Ir(piq)₃)组成的掺杂混合材料,表示为P:Ir(piq)₃;

[0028] 电子传输层的材质为8-羟基喹啉铝(Alq₃);

[0029] 电子注入层的材质为LiF;

[0030] 阴极层的材质为Al。

[0031] 本发明具有以下优点:

[0032] (1)本发明提供了一种具有双极性载流子传输能力的磷光主体材料中,咔唑为氮杂芳环结构,是一个优良的空穴传输单元;吡啶并吲哚是一个良好的电子传输单元。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,还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,大大提高发光效率。

[0033] (2)本发明所述的具有双极性载流子传输能力的磷光主体材料的热稳定性较好。

[0034] 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;

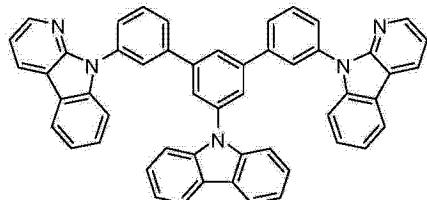
[0036] 图2为实施例5制得的有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0037] 为了更好地理解本发明专利的内容,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,其中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、化合物B均购自于百灵威科技。

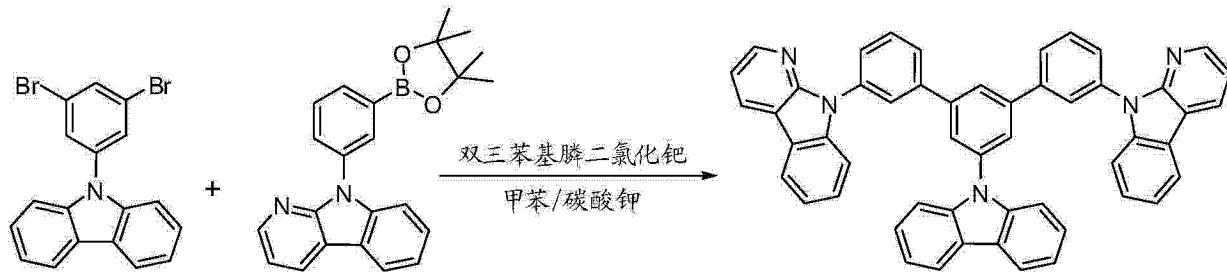
[0038] 实施例1:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,即9-(3,5-二(9'-((3'-基苯)-9'H-吡啶并[2,3-b]吲哚)苯基)-9H-咔唑,结构式如下:

[0039]



[0040] 该化合物的制备工艺如下:

[0041]

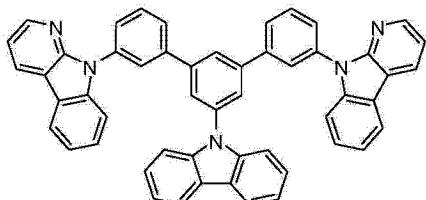


[0042] 在氩气保护下,9-(3,5-二溴苯基)-9H-咔唑(80mg,0.2mmol)、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-吡啶并[2,3-b]吲哚(148mg,0.4mmol)加入盛有10ml甲苯溶剂的烧瓶中,充分溶解后将碳酸钾(2mL,2mol/L)溶液加入到烧瓶中,抽真空除氧并充入氩气,然后加入双三苯基膦二氯化钯(5.6mg,0.008mmol);将烧瓶加热到120℃进行Suzuki偶合反应24h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,粗产物采用石油醚:乙酸乙酯(10:1)为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。真空下50℃干燥24h后,即得所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为82%。质谱:m/z727.9(M⁺+1);元素分析(%)C₅₂H₃₃N₅:理论值:C85.81,H4.57,N9.62;实测值:C85.93,H4.48,N9.55。

[0043] 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;热失重分析是由Perkin-Elmer Series7热分析系统测量完成的,所有测量均在室温大气中完成。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)为377℃。

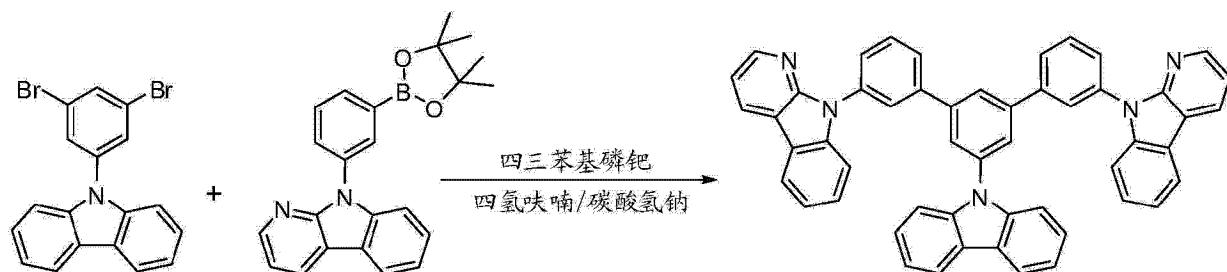
[0044] 实施例2:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,即9-(3,5-二(9'-(3'-基苯)-9'H-吡啶并[2,3-b]吲哚)苯基)-9H-咔唑,结构式如下:

[0045]



[0046] 该化合物的制备工艺如下:

[0047]

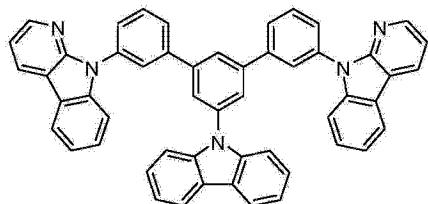


[0048] 氮气和氩气混合气保护下,将9-(3,5-二溴苯基)-9H-咔唑(120mg,0.3mmol)、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-吡啶并[2,3-b]吲哚(244mg,0.66mmol)和15mL四氢呋喃加入50mL规格的两口瓶中,充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约20min后,然后将四三苯基膦钯(4mg,0.003mmol)加入其中,充分溶解后再加入碳酸氢钠(3mL,2mol/L)溶液。再充分通氮气和氩气的混合气排空气约10min后,将两口瓶加入到70℃进行Suzuki偶合反应24h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,粗产物采用石油醚:乙酸乙酯(10:1)为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。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82%。质谱:m/z727.9(M⁺+1);元素分析(%)C₅₂H₃₃N₅:理论值:C85.81,H4.57,N9.62;实测值:C85.93,H4.48,N9.55。

耦合反应 48h。停止反应并冷却到室温，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，无水硫酸镁干燥后旋干，粗产物采用石油醚：乙酸乙酯（10:1）为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。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%。

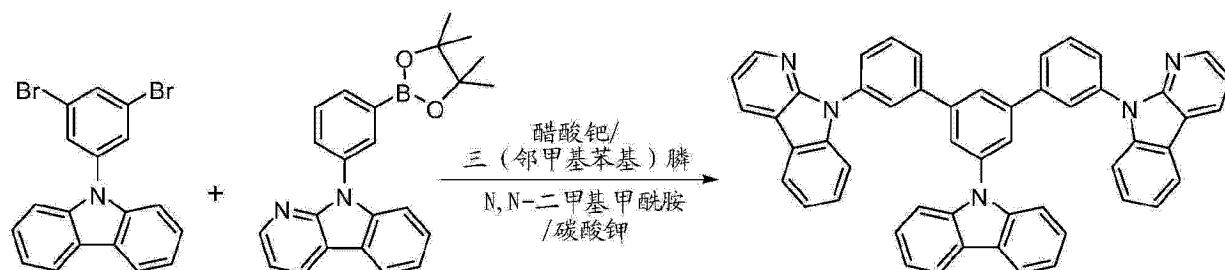
[0049] 实施例 3：本实施例的双极性蓝光磷光主体材料，即 9-(3,5-二(9'-(3'-基苯)-9'H-吡啶并[2,3-b]吲哚)苯基)-9H-咔唑，结构式如下：

[0050]



[0051] 该化合物的制备工艺如下：

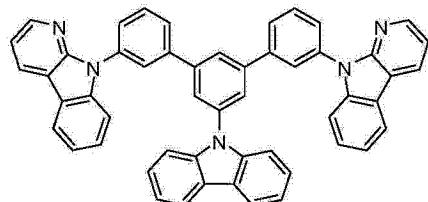
[0052]



[0053] 氮气保护下，将 9-(3,5-二溴苯基)-9H-咔唑（120mg, 0.3mmol）、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-吡啶并[2,3-b]吲哚（266mg, 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，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，无水硫酸镁干燥后旋干，粗产物采用石油醚：乙酸乙酯（10:1）为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。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 84%。

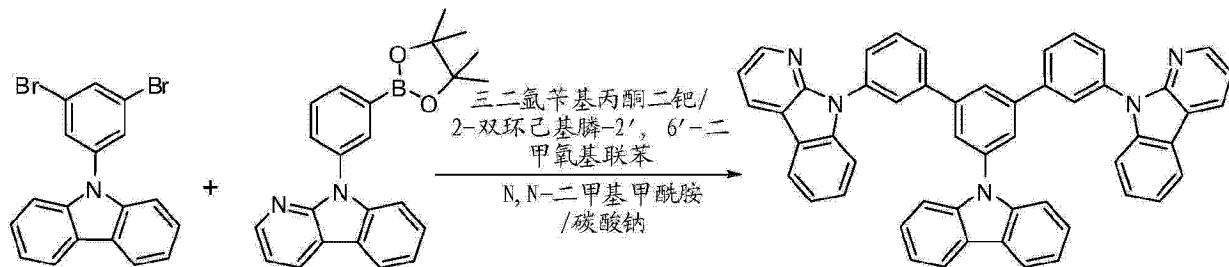
[0054] 实施例 4：本实施例的双极性蓝光磷光主体材料，即 9-(3,5-二(9'-(3'-基苯)-9'H-吡啶并[2,3-b]吲哚)苯基)-9H-咔唑，结构式如下：

[0055]



[0056] 该化合物的制备工艺如下：

[0057]



[0058] 氮气保护下, 将 9-(3,5-二溴苯基)-9H-咔唑 (120mg, 0.3mmol)、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-吡啶并 [2,3-b] 吲哚 (255mg, 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。随后往烧瓶中通氮气排空气约 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, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥后旋干, 粗产物采用石油醚:乙酸乙酯 (10:1) 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。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 87%。

[0059] 实施例 5:

[0060] 本实施例为有机电致发光器件, 其发光层的主体材料为本发明制得的双极性蓝光磷光主体材料, 即 9-(3,5-二(9'-(3'-基苯)-9'H-吡啶并 [2,3-b] 吲哚)苯基)-9H-咔唑(用 P 表示)。

[0061] 如图 2 所示, 该有机电致发光器件 300, 其结构包括基底 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。

[0062] 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, 阳极 302 采用方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega/\square$ 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 主体发光材料采用本发明制备的化合物 9-(3,5-二(9'-(3'-基苯)-9'H-吡啶并 [2,3-b] 吲哚)苯基)-9H-咔唑, 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)吡啶甲酰合铱(III), 发光层 305 厚度为 20nm, 电子传输层 306 采用 Alq₃, 三(8-羟基喹啉)铝, 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。

[0063] 有机层和金属层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 Å / 秒, 氟化锂的蒸发速率为 1 Å / 秒, 金属铝的蒸发速率为 10 Å / 秒。

[0064] 该电致发光器件具有较高的发光效率, 可广泛应用于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 (Keithley 2400 Sourcemeter, Keithley 2000 Currentmeter) 完成的所有测量均在室温大气中完成。结果表明: 器件的启动电压为 3.8V, 在 1000cd/m² 的亮度下, 流明效率为 6.51lm/W。

[0065] 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，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

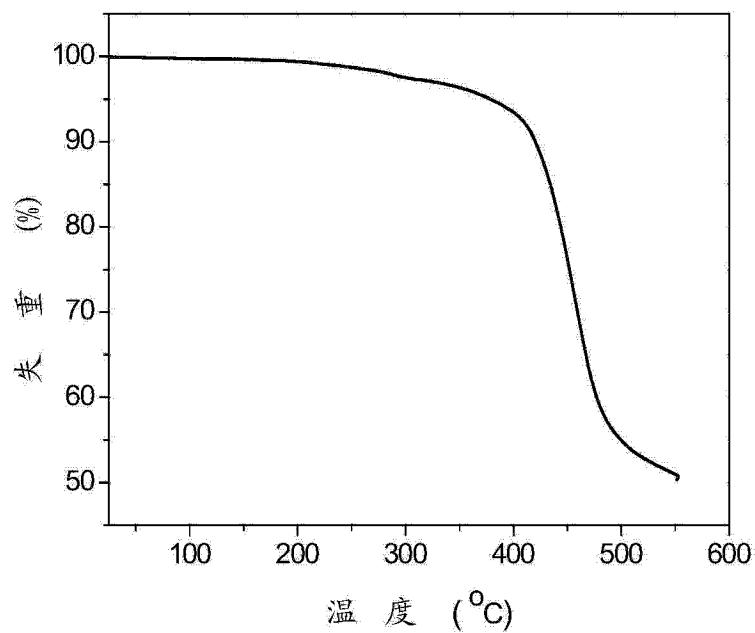


图 1

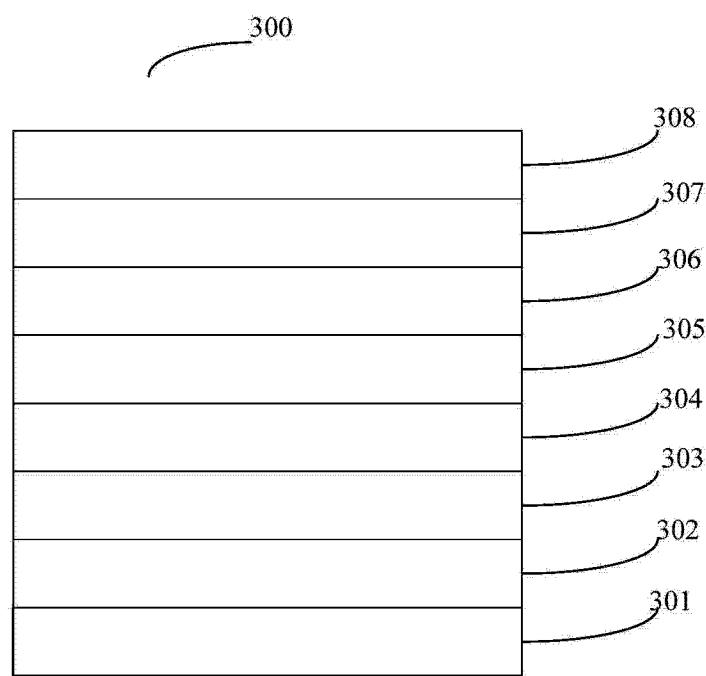


图 2

专利名称(译)	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	CN104629735A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310555013.0	申请日	2013-11-08
[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 钟铁涛		
发明人	周明杰 张振华 王平 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 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器件材料领域，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：本发明的双极性蓝光磷光主体材料中，咔唑为氮杂芳环结构，是一个优良的空穴传输单元；吡啶并吲哚是一个良好的电子传输单元；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，还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，大大提高发光效率。

