



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107384377 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(21)申请号 201710686512.1

(22)申请日 2017.08.11

(71)申请人 烟台显华化工科技有限公司

地址 264006 山东省烟台市开发区甬江三
支路6号

(72)发明人 吴建德 丰佩川 胡灵峰 欧阳攀
田杰 李伟超 李嘉宸

(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务
所(普通合伙) 37234

代理人 刘志毅

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

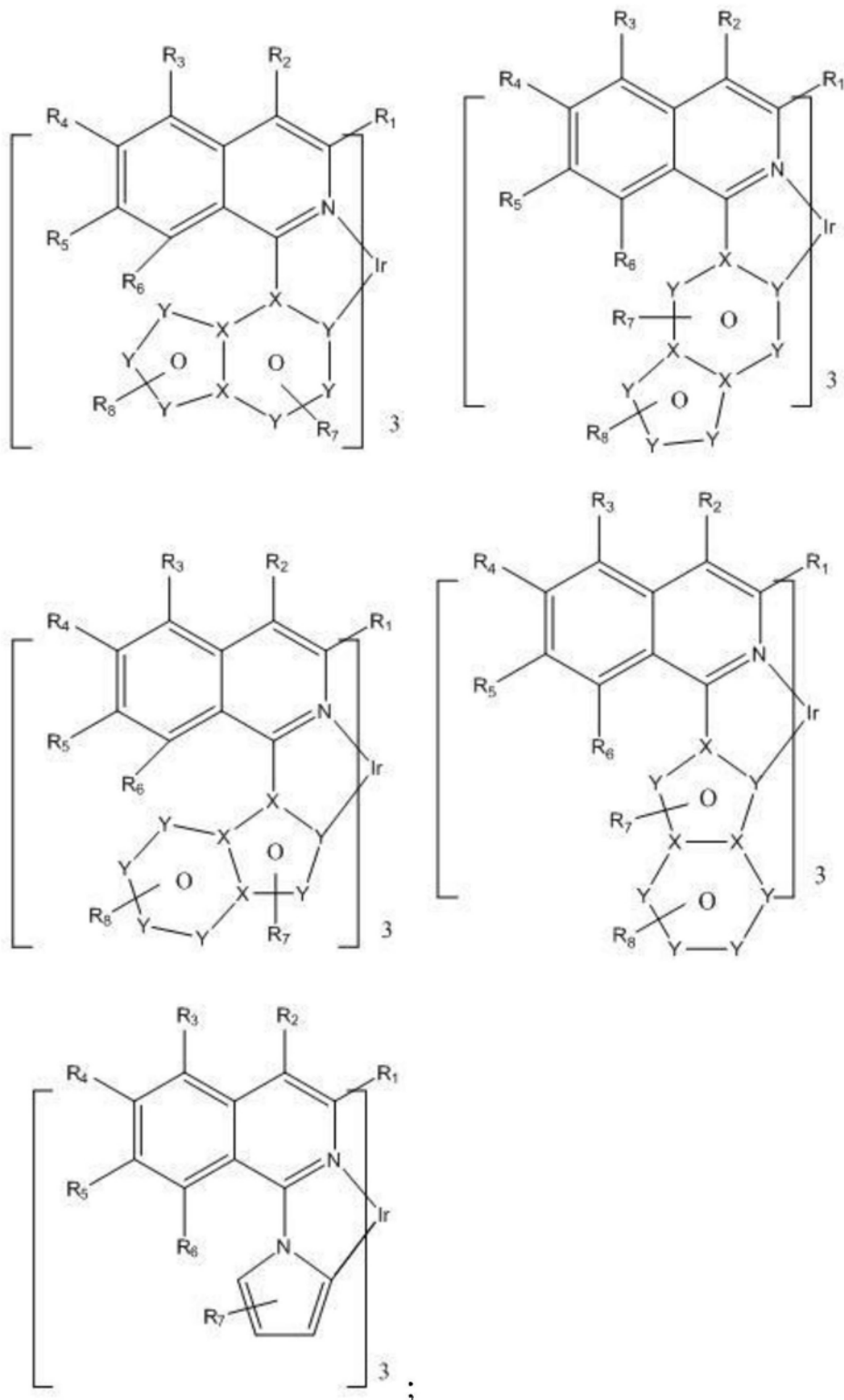
(54)发明名称

一种含氮杂环配体的红色铈磷光材料、其制备方法及应用

(57)摘要

本发明属于有机电致发光领域,尤其涉及一种含氮杂环配体的红色铈磷光材料、其制备方法及应用。本发明制得的铈磷光材料不仅发光效率高,而且发射光的波长可在大范围内调节,其最大发光波长可为608-716nm。此类铈配合物的主配体具有相近的骨架结构,仅仅因为杂原子在主配体上的位置不同,从而实现发射光波长从红色光到深红色光大范围的调节。此外,不同颜色发光材料的制备方法基本相同,操作简单。

1. 一种含氮杂环配体的红色铱磷光材料,其特征在于,其结构式如下:



其中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆各自独立地为氢、烷基或芳香基团;

R₇、R₈各自独立地为氢、氘、烷基、环烷基、羟基、氨基、巯基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、胺基、硅烷基、卤素、CN、SCN、NO₂或CF₃;

X为N或C;Y为N或C。

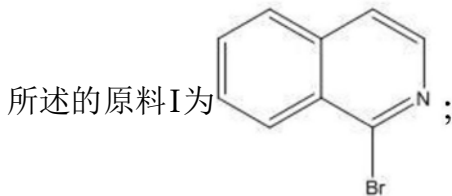
2. 根据权利要求1所述的红色铱磷光材料,其特征在于,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆各自独立地

为氢、甲基、乙基、苯基、异丙基、异丁基或2-甲基-异丙基。

3. 一种权利要求1所述含氮杂环配体的红色铱磷光材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

(1) 将原料I和原料II加入溶剂中,在惰性气体的保护下加入催化剂和碱性物质,在65-110°C条件下反应12-24h,获得主配体;

其中,所述的溶剂为甲苯、二甲苯、乙醇或水的一种或两种以上混合;所述的催化剂为Pd(OAc)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂或Pd₂(dba)₃中的一种或两种以上混合;所述的碱性物质为叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾、碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合;



所述的原料II为苯基硼酸、1-萘基硼酸、吡啶-5基硼酸、1氢-环戊二烯并[B]吡啶、2氢-环戊二烯并[C]吡啶、吡啶-6基硼酸、吡啶-7基硼酸、吡啶-3基硼酸、吡啶-1基硼酸、1氢-吡啶、吡啶-2基硼酸、2氢-吡啶或1氢-吡咯;

其中,所述主配体为1-(吡啶-5基)异喹啉、1-(吡啶-8基)异喹啉、1-(吡啶-6基)异喹啉、1-(吡啶-7基)异喹啉、1-(1氢-环戊二烯并[B]吡啶-1基)异喹啉、1-(2氢-环戊二烯并[C]吡啶-2基)异喹啉、1-(吡啶-3基)异喹啉、1-(吡啶-1基)异喹啉、1-(1氢-吡啶-1基)异喹啉、1-(2氢-吡啶-2基)异喹啉或1-(1氢-吡咯-1基)异喹啉;

(2) 将步骤(1)获得的主配体溶于乙二醇单乙醚,加入Ir(acac)₃,在100°C条件下反应8h,得到铱磷光材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的惰性气体为氮气、氩气或氦气中的一种或两种以上混合。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,原料I和原料II的摩尔比为1:1.05;原料I与催化剂的摩尔比为1:0.01;原料I与碱性物质的摩尔比为1:1.2;

步骤(2)中,主配体与Ir(acac)₃的摩尔比为3:1。

6. 一种权利要求1所述含氮杂环配体的红色铱磷光材料作为发光层材料,在制作有机电致发光器件领域的应用。

一种含氮杂环配体的红色铈磷光材料、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,尤其涉及一种含氮杂环配体的红色铈磷光材料、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(英文名OrganicLight-EmittingDiode,简称OLED)是一种由有机材料薄膜组成的固态器件,施加电压后能够发光。相比于传统的发光二极管(LED)和液晶显示(LCD),OLED具有自发光、清晰亮丽、轻薄、响应速度快、视角宽、低功耗、适用温度范围大、制造工艺简单等特点。OLED可做成像壁纸般随处折、卷、贴、挂的梦幻显示器,有望将取代液晶显示,被誉为“终极显示技术”。此外,OLED作为平面光源,无论是在结构上还是在光源质量、产品特点等方面都具有传统LED照明无法企及的优势。

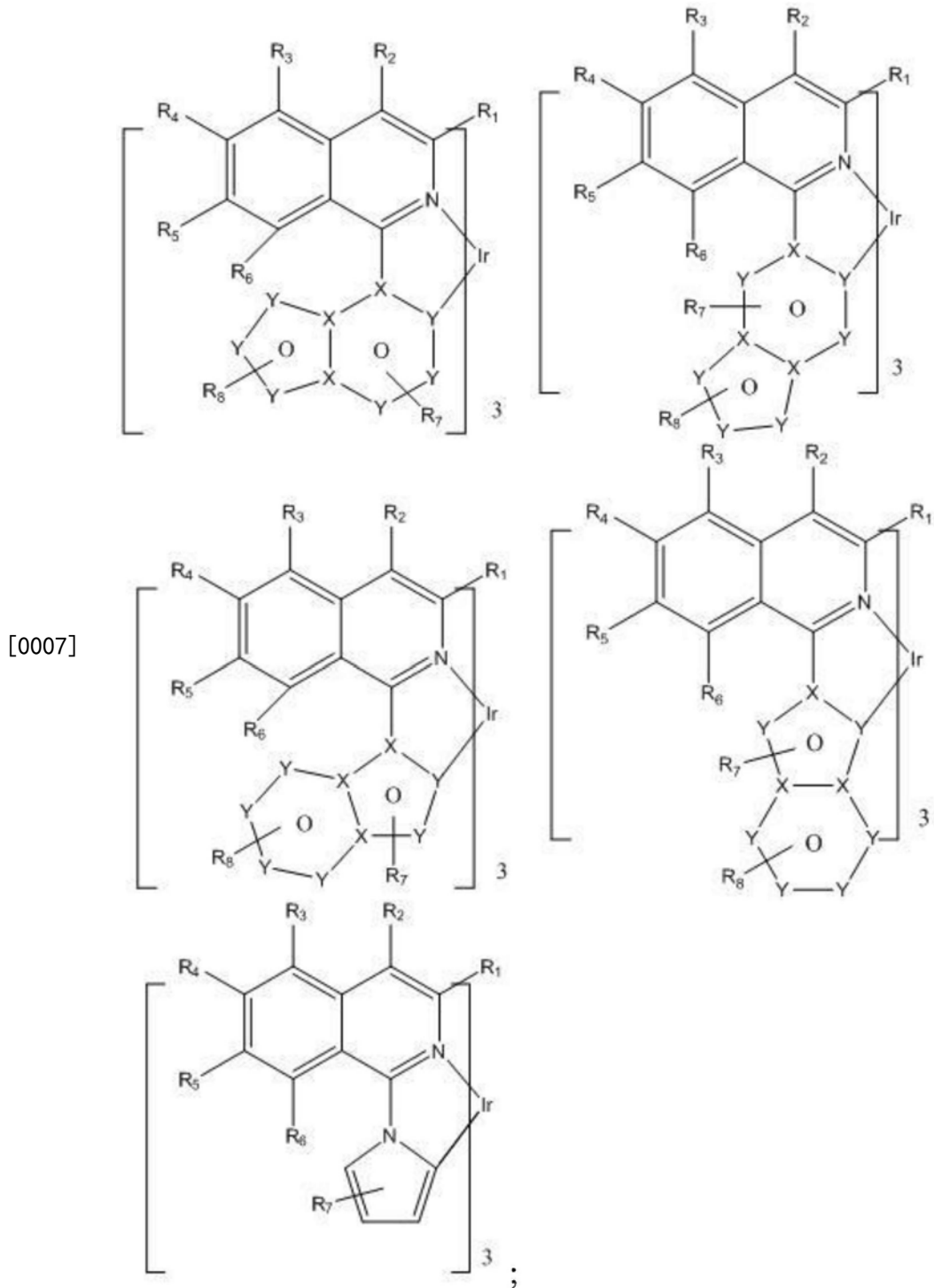
[0003] 发光材料是OLED器件的核心材料之一。大量的研究表明,过渡金属配合物是作为有机电致发光材料具有独特的优势,比如高效率、发光色覆盖面宽等。其中铈(III)配合物具有热稳定好,激发态寿命短,发光效率高,以及发光颜色易调节等特点。

[0004] 在OLED白光照明领域,除了采用RGB三颜色合成白光外,还可以采用蓝光和黄光互补合成白光。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种含氮杂环配体的红色铈磷光材料、其制备方法及应用。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种含氮杂环配体的红色铈磷光材料,其结构式如下:



[0008] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地为氢、烷基或芳香基团;

[0009] R_7 、 R_8 各自独立地为氢、氘、烷基、环烷基、羟基、氨基、巯基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、胺基、硅烷基、卤素、CN、SCN、 NO_2 或 CF_3 ;

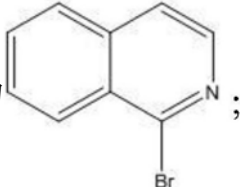
[0010] X为N或C; Y为N或C。

[0011] 进一步, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地为氢、甲基、乙基、苯基、异丙基或2-甲基-异丙基。

[0012] 本发明的第二个目的在于提供上述含氮杂环配体的红色铱磷光材料的制备方法, 步骤如下:

[0013] (1) 将原料 I 和原料 II 加入溶剂中, 在惰性气体的保护下加入催化剂和碱性物质, 在 65-110°C 条件下反应 12-24h, 获得主配体;

[0014] 其中, 所述的溶剂为甲苯、二甲苯、乙醇或水的一种或两种以上混合; 所述的催化剂为 Pd(OAc)₂、Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂ 或 Pd₂(dba)₃ 中的一种或两种以上混合; 所述的碱性物质为叔丁醇钠、叔丁醇钾、无水磷酸钾、碳酸钾或碳酸铯中的一种或两种以上混合;

[0015] 所述的原料 I 为  ;

[0016] 所述的原料 II 为苯基硼酸、1-萘基硼酸、吡啶-5基硼酸、1氢-环戊二烯并[B]吡啶、2氢-环戊二烯并[C]吡啶、吡啶-6基硼酸、吡啶-7基硼酸、吡啶-3基硼酸、吡啶-1基硼酸、1氢-吡啶、吡啶-2基硼酸、2氢-吡啶或1氢-吡咯;

[0017] 其中, 所述主配体为1-(吡啶-5基) 异喹啉、1-(吡啶-8基) 异喹啉、1-(吡啶-6基) 异喹啉、1-(吡啶-7基) 异喹啉、1-(1氢-环戊二烯并[B]吡啶-1基) 异喹啉、1-(2氢-环戊二烯并[C]吡啶-2基) 异喹啉、1-(吡啶-3基) 异喹啉、1-(吡啶-1基) 异喹啉、1-(1氢-吡啶-1基) 异喹啉、1-(2氢-异吡啶-2基) 异喹啉或1-(1氢-吡咯-1基) 异喹啉;

[0018] (2) 将步骤 (1) 获得的主配体溶于乙二醇单乙醚, 加入 Ir(acac)₃, 在 100°C 条件下反应 8h, 得到铱磷光材料。

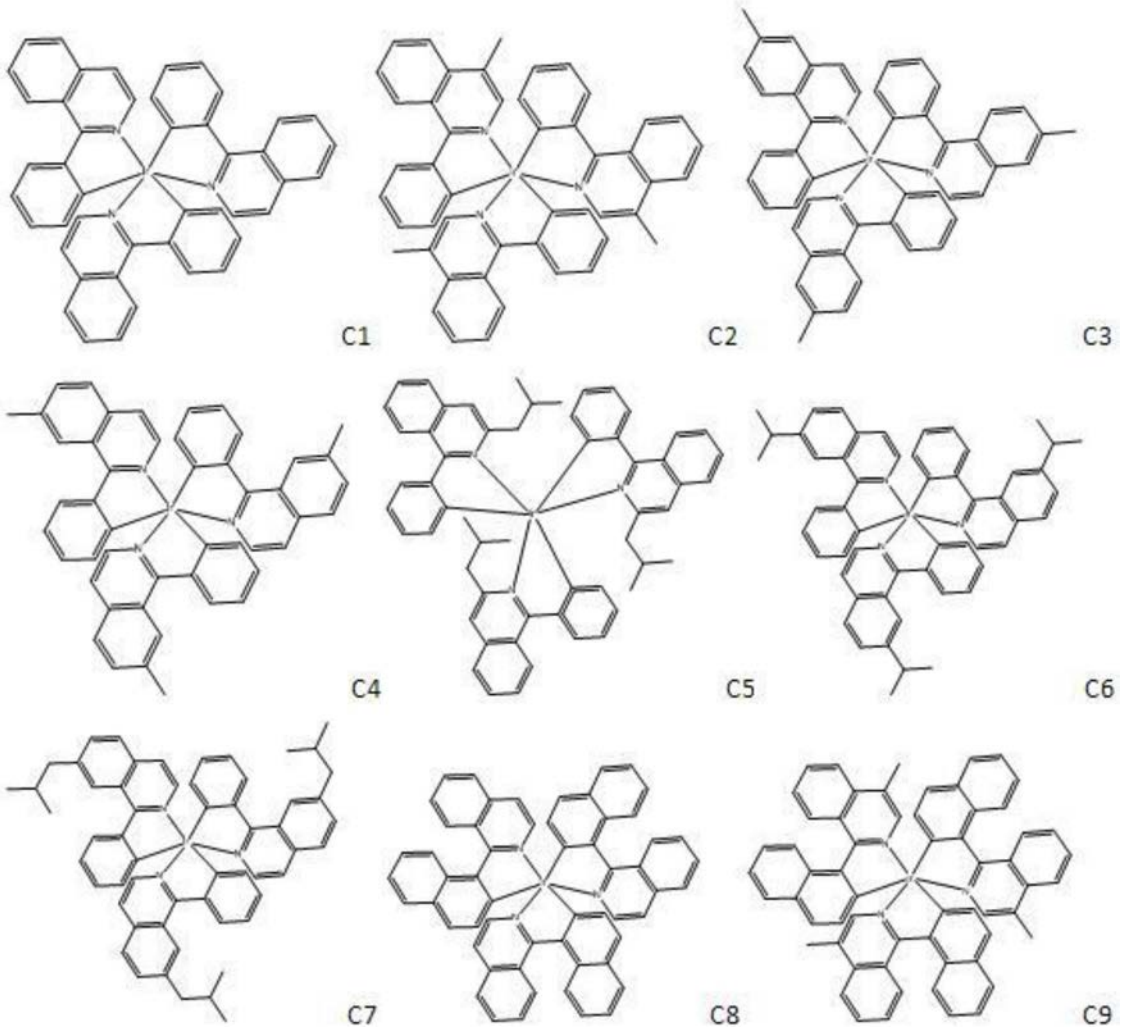
[0019] 进一步, 所述的惰性气体为氮气、氩气或氦气中的一种或两种以上混合。

[0020] 进一步, 步骤 (1) 中, 原料 I 和原料 II 的摩尔比为 1:1.05; 原料 I 与催化剂的摩尔比为 1:0.01; 原料 I 与碱性物质的摩尔比为 1:1.2;

[0021] 步骤 (2) 中, 主配体与 Ir(acac)₃ 的摩尔比为 3:1。

[0022] 下式所列化合物 C1-C91, 是符合本发明精神和原则的代表结构, 应当理解, 列出以下化合物结构, 只是为了更好地解释本发明, 并非是对本发明的限制。

[0023]



[0024]



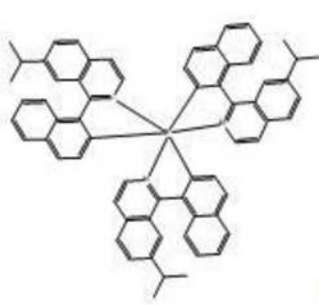
C10



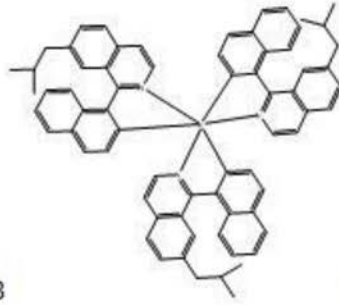
C11



C12



C13



C14



C15



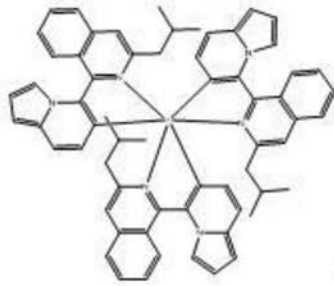
C16



C17



C18



C19



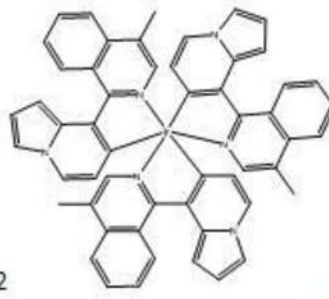
C20



C21



C22



C23



C24

[0025]



C25



C26



C27



28



C29



C30



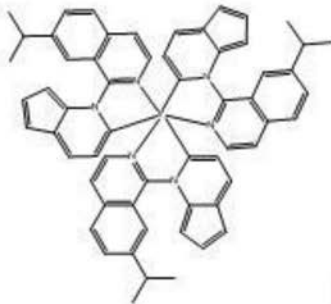
C31



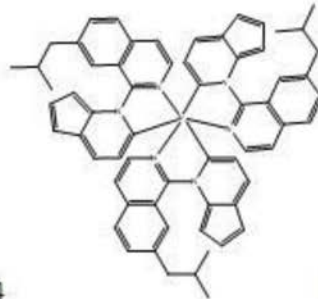
C32



C33



C34



C35



C36



C37

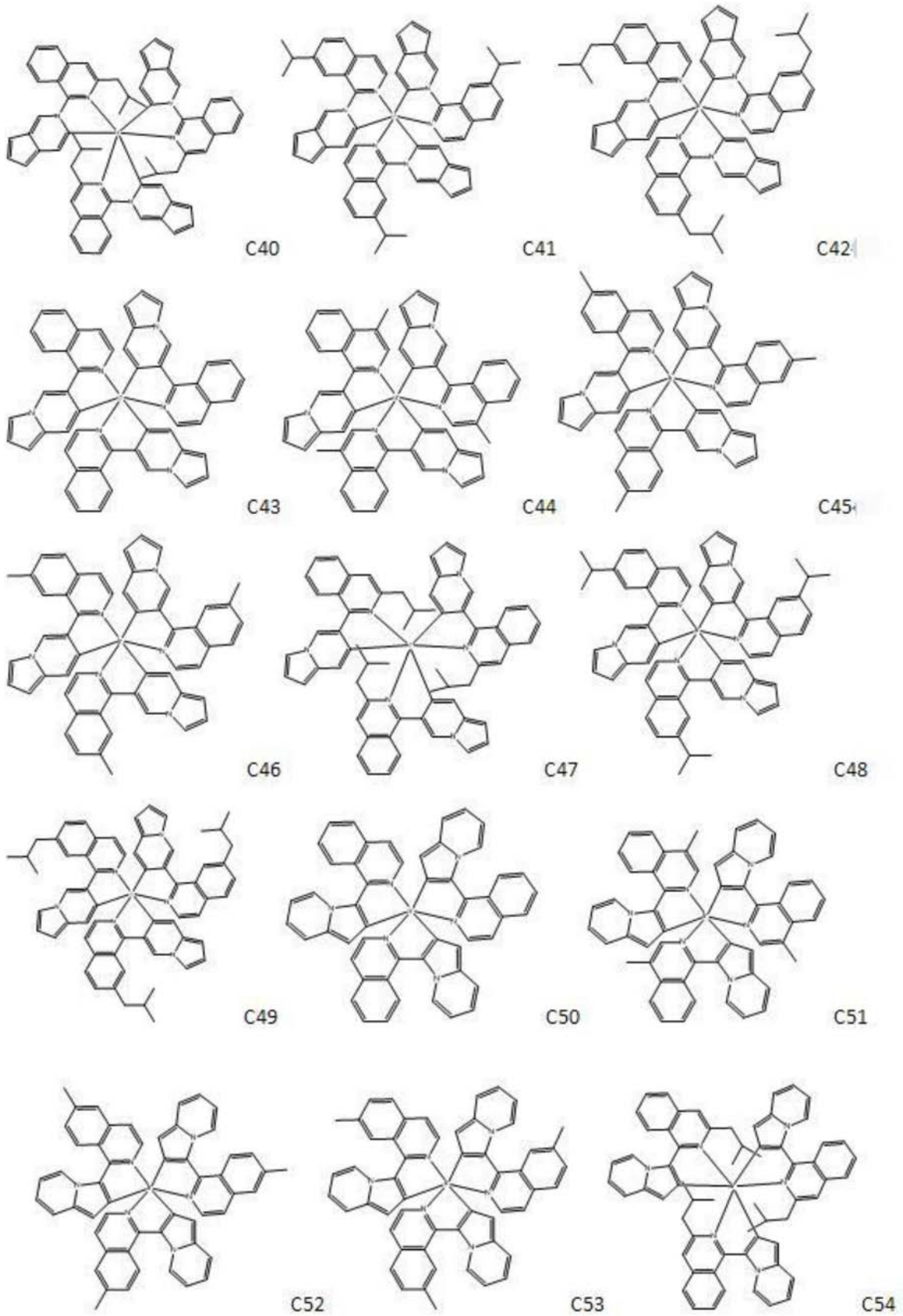


C38



C39

[0026]



[0027]



C55



C56



C57



C58



C59



C60



C61



C62



C63



C64



C65



C66



C67

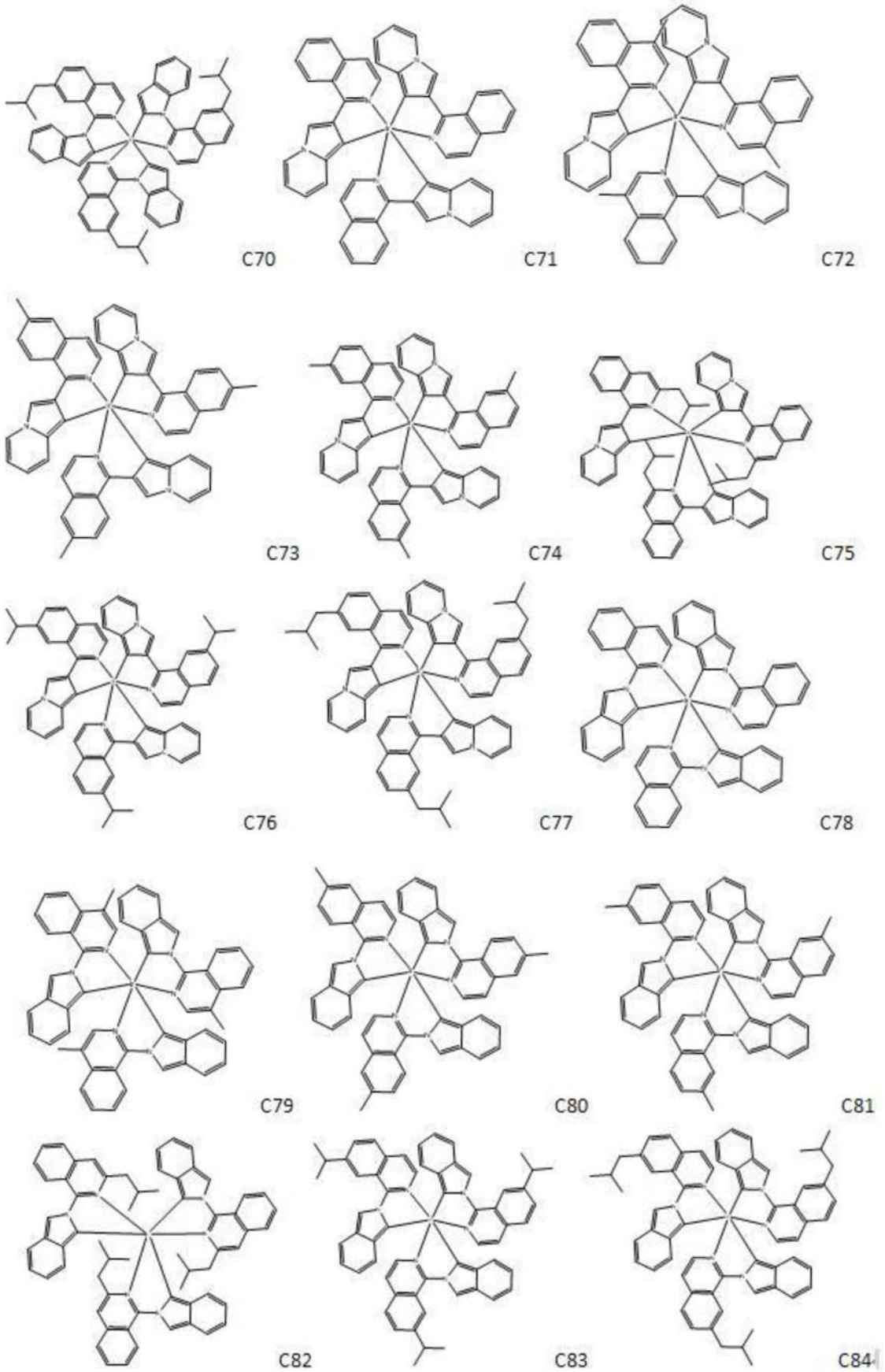


C68

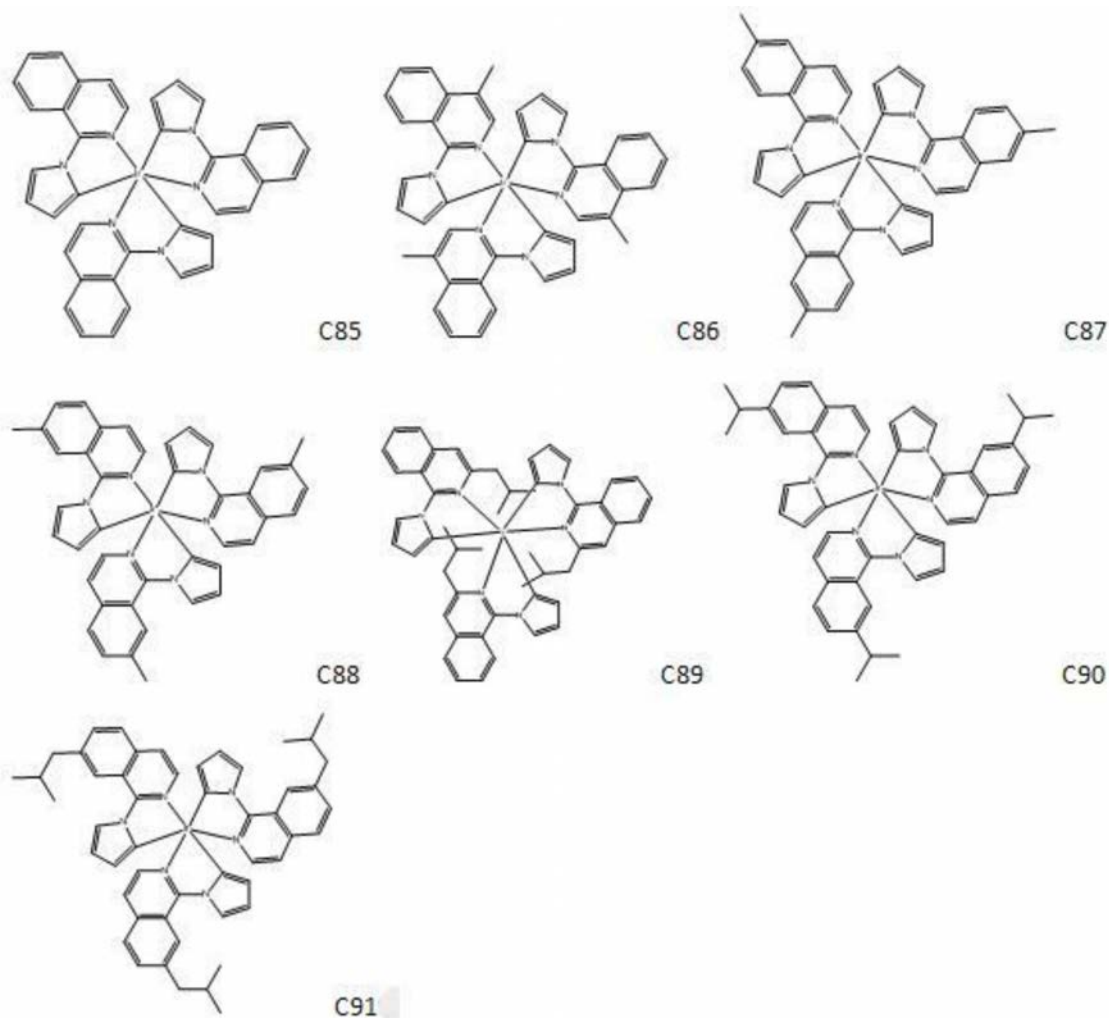


C69

[0028]

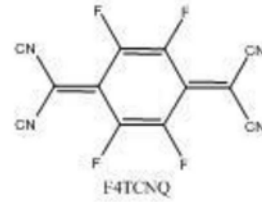
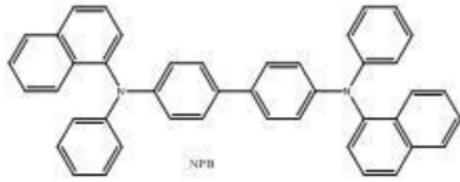


[0029]



[0030] 本发明的第三个目的在于提供一种上述含氮杂环配体的红色铽磷光材料作为发光层材料,在制作有机电致发光器件领域的应用。

[0031] 应用时,所制备的有机电致发光器件一般包括依次向上叠加的玻璃衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层。将本发明制得的铽磷光材料应用在OLED的发光层中。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。该类器件中所用到的有机化合物的分子结构式如下所示。



[0032]



[0033] 本发明的有益效果是：本发明制得的铽磷光材料不仅发光效率高，而且发射光的波长可在大范围内调节，其最大发光波长可为608-716nm。此类铽配合物的主配体具有相近的骨架结构，仅仅因为杂原子在主配体上的位置不同，从而实现发射光波长从红色光到深红色光大范围的调节。此外，不同颜色发光材料的制备方法基本相同，操作简单。

附图说明

[0034] 图1为本发明有机电致发光器件的结构示意图；

[0035] 图2为应用例1-4的发光光谱分析图；

[0036] 图中，1、玻璃衬底；2、阳极层；3、空穴注入层；4、空穴传输层；5、发光层；6、电子传输层；7、电子注入层；8、阴极层。

具体实施方式

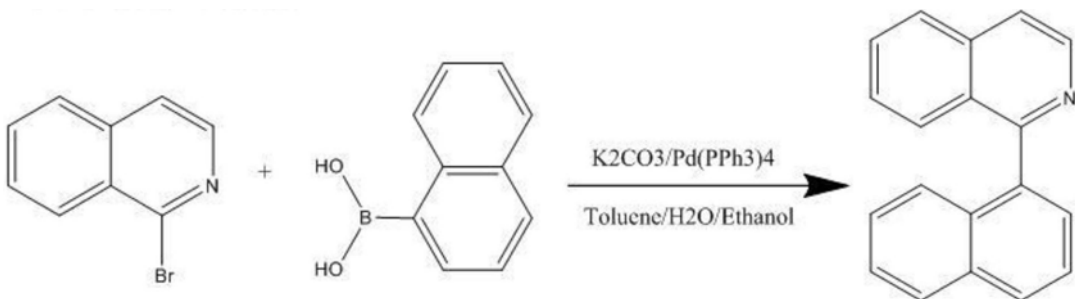
[0037] 以下对本发明的原理和特征进行描述，所举实例只用于解释本发明，并非用于限定本发明的范围。

[0038] 实施例1

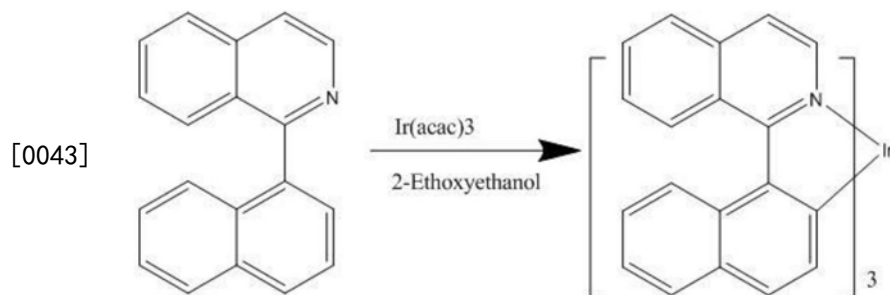
[0039] 化合物C8的合成，反应方程式如下：

[0040] (1) 制备主配体

[0041]



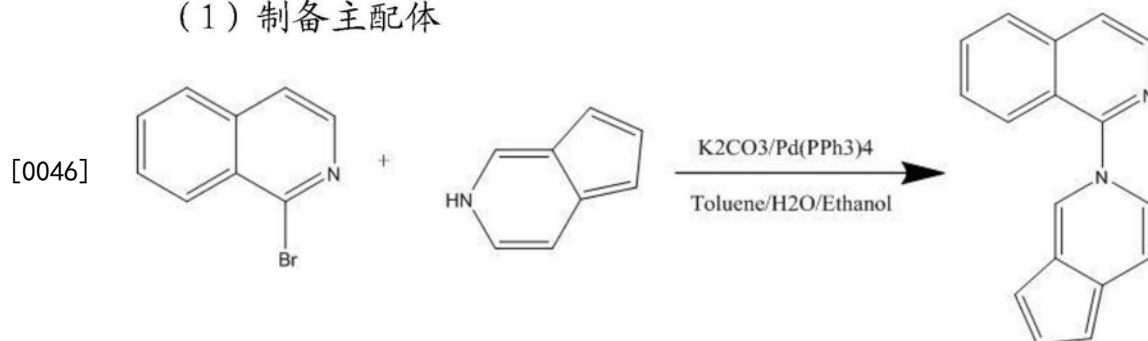
[0042] (2) 目标物合成



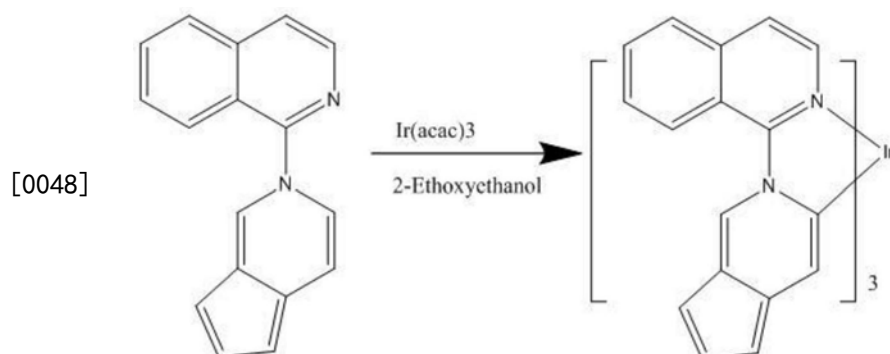
[0044] 实施例2

[0045] 化合物C36的合成,反应方程式如下:

(1) 制备主配体



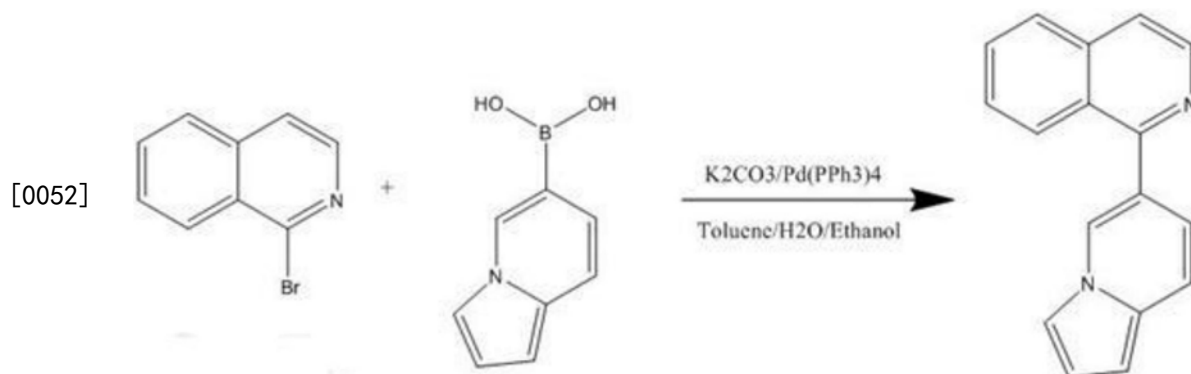
[0047] (2) 目标物合成



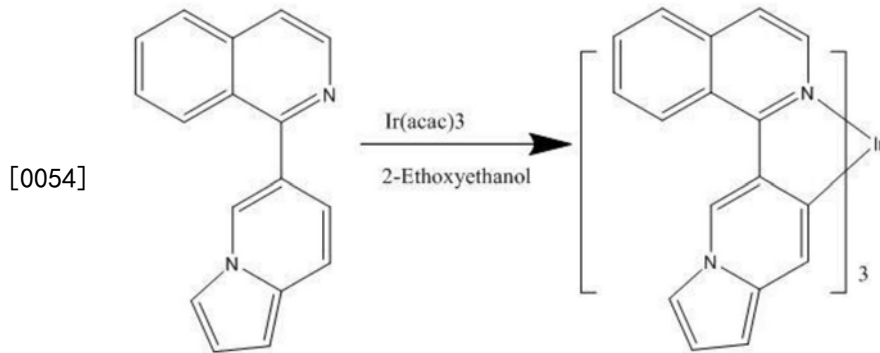
[0049] 实施例3

[0050] 化合物C43的合成,反应方程式如下:

[0051] (1) 制备主配体



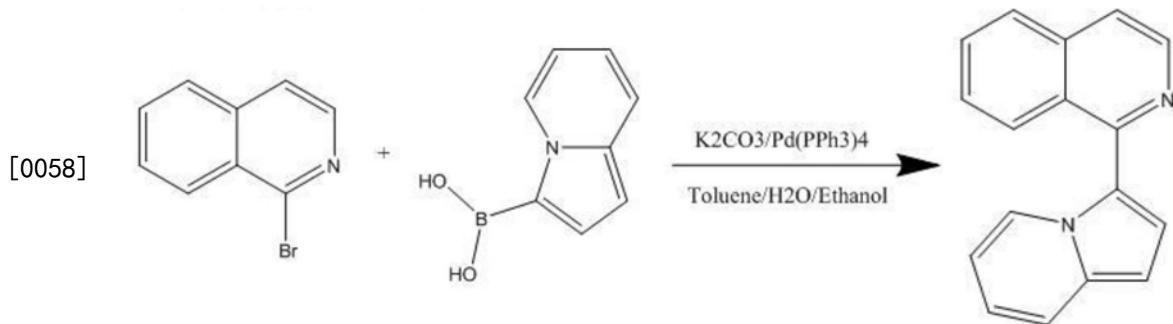
[0053] (2) 目标物合成



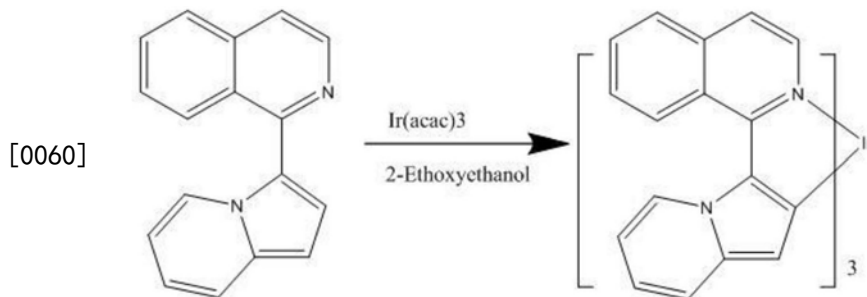
[0055] 实施例4

[0056] 化合物C50的合成,反应方程式如下:

[0057] (1) 制备主配体



[0059] (2) 目标物合成



[0061] 本发明选取化合物C8、化合物C36、化合物C43、化合物C50作为发光层,制作有机电致发光器件,表1为应用例1-4的OLED各层成分组成。

[0062] 表1

[0063]

功能层	阳极层	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
				应用例 1	应用例 2	应用例 3	应用例 4			
材料	ITO	NPB(掺杂 F4-TCNQ)	spiro-TAD	TRZ(掺杂 C8)	TRZ(掺杂 C36)	TRZ(掺杂 C43)	TRZ(掺杂 C50)	TPQ	Liq	Al
膜厚 (nm)	100	10 (3%)	100	40 (6%)	40 (6%)	40 (6%)	40 (6%)	30	1	100

[0064] 应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0065] 应用例1

[0066] 在玻璃底衬1上沉积一层厚度为100nm的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极层2;在透明

阳极层2上真空蒸镀厚度为10nm的NPB(N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺)空穴传输材料作为空穴注入层3,其中掺杂质量比3%的F4-TCNQ(2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌);空穴注入层3上为一层厚度为100nm的spiro-TAD(2,2',7,7'-四(二苯基氨基)-9,9'-螺双芴)作为空穴传输层4;在空穴传输层4上真空蒸镀一层厚度为40nm TRZ(2,4,6-三(9-咔唑基)-1,3,5-三嗪)作为发光层5,其中掺杂有6wt%铱配合物C8;再在发光层5上依次真空蒸镀一层厚度为30nm的TPQ(2,3,5,8-四苯基喹喔啉)作为电子传输层6、厚度为1nm的Liq作为电子注入层7,最后在电子注入层7上采用真空蒸镀膜沉积技术沉积厚度为100nm的金属铝(Al)作为器件的阴极层8。

[0067] 经性能测试获知,该器件的电致发光光谱的最大发光波长位于677nm,颜色为深红色,最大外量子效率为8%。

[0068] 应用例2

[0069] 与应用例1相同,与应用例1不同之处在于:发光层5为厚度40nm的TRZ(2,4,6-三(9-咔唑基)-1,3,5-三嗪),其中掺杂有6wt%铱配合物C36。

[0070] 经性能测试获知,该器件的电致发光光谱的最大发光波长位于716nm,颜色为橙红色,最大外量子效率为5%。

[0071] 应用例3

[0072] 与应用例1相同,与应用例1不同之处在于:发光层5为厚度40nm的TRZ(2,4,6-三(9-咔唑基)-1,3,5-三嗪),其中掺杂有6wt%铱配合物C43。

[0073] 经性能测试获知,该器件的电致发光光谱的最大发光波长位于634nm,颜色为红色,最大外量子效率为12%。

[0074] 应用例4

[0075] 与应用例1相同,与应用例1不同之处在于:发光层5为厚度40nm的TRZ(2,4,6-三(9-咔唑基)-1,3,5-三嗪),其中掺杂有6wt%铱配合物C50。

[0076] 经性能测试获知,该器件的电致发光光谱的最大发光波长位于624nm,颜色为红色,最大外量子效率为15%。

[0077] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

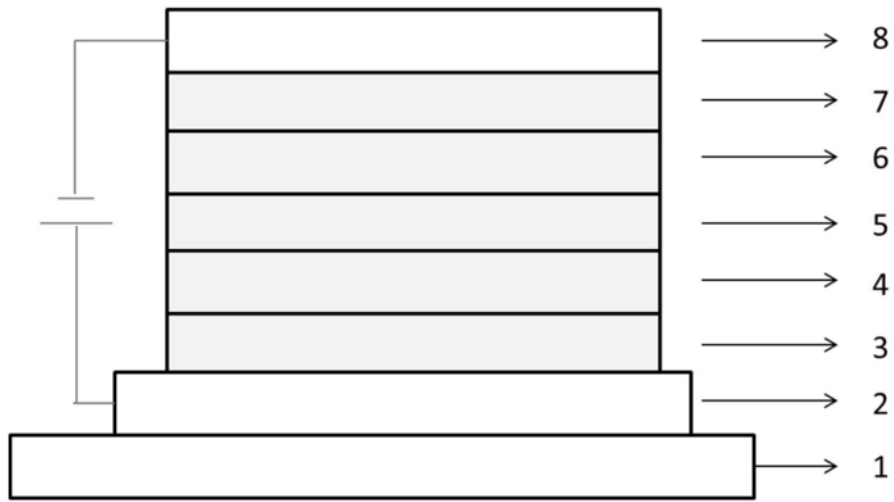


图1

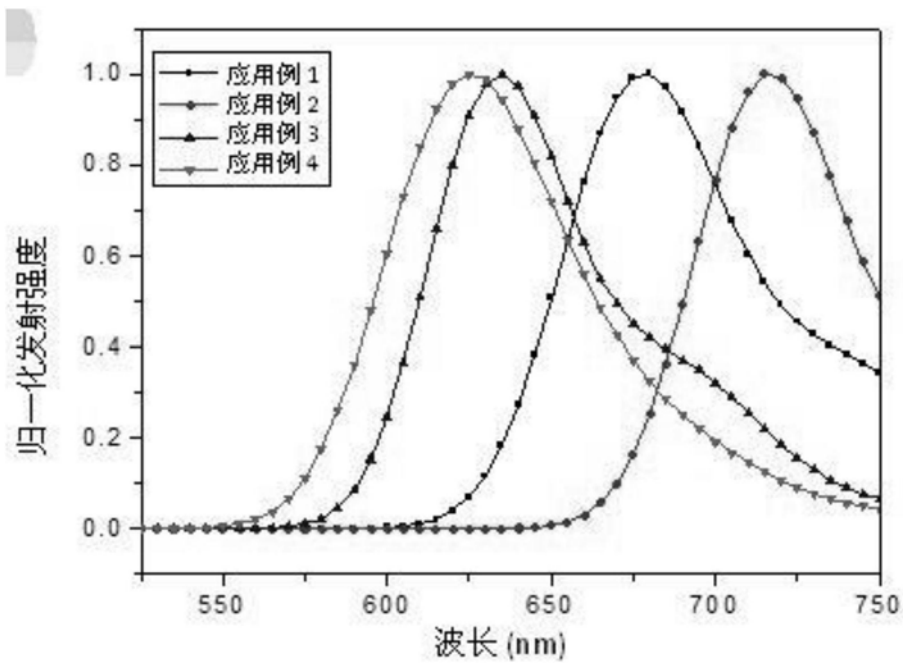


图2

专利名称(译)	一种含氮杂环配体的红色铱磷光材料、其制备方法及应用		
公开(公告)号	CN107384377A	公开(公告)日	2017-11-24
申请号	CN201710686512.1	申请日	2017-08-11
[标]申请(专利权)人(译)	烟台显华化工科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	烟台显华化工科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	烟台显华化工科技有限公司		
[标]发明人	吴建德 丰佩川 胡灵峰 欧阳攀 田杰 李伟超 李嘉宸		
发明人	吴建德 丰佩川 胡灵峰 欧阳攀 田杰 李伟超 李嘉宸		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0033 C09K2211/185 H01L51/0085		
代理人(译)	刘志毅		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光领域，尤其涉及一种含氮杂环配体的红色铱磷光材料、其制备方法及应用。本发明制得的铱磷光材料不仅发光效率高，而且发射光的波长可在大范围内调节，其最大发光波长可为608-716nm。此类铱配合物的主配体具有相近的骨架结构，仅仅因为杂原子在主配体上的位置不同，从而实现发射光波长从红色光到深红色光大范围的调节。此外，不同颜色发光材料的制备方法基本相同，操作简单。

