



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109755415 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201711061726.6

C09K 11/06(2006.01)

(22)申请日 2017.11.02

(71)申请人 广东阿格蕾雅光电材料有限公司

地址 528300 广东省佛山市顺德区大良街
道五沙社区新辉路8号

(72)发明人 彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲

(74)专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11333

代理人 胡敬红

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

C07D 307/91(2006.01)

C07D 405/14(2006.01)

C07D 413/14(2006.01)

C07D 417/14(2006.01)

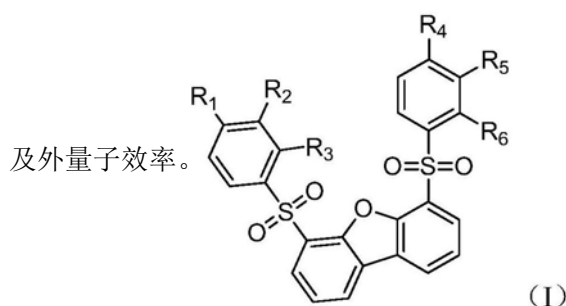
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

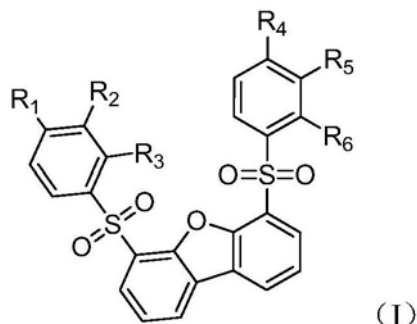
含有4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性材料的器件

(57)摘要

本发明涉及含有4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性材料的器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层,所述有机层含有双极性主体材料,该双极性主体材料具有式(I)所述结构,其中,R₁-R₆表示为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物,氢,卤素,C₁-C₄烷基,且R₁-R₆至少有一个为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。实验表明,使用本发明的双极性主体材料制备的有机电致发光器件,稳定性高,具有较高的电流效率以



1. 含有4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性材料的器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层,所述有机层含有基于4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性主体材料,该双极性主体材料具有式(I)所述结构,



其中, R_1 - R_6 表示为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物,氢,卤素, C_1 - C_4 烷基,且 R_1 - R_6 至少有一个为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。

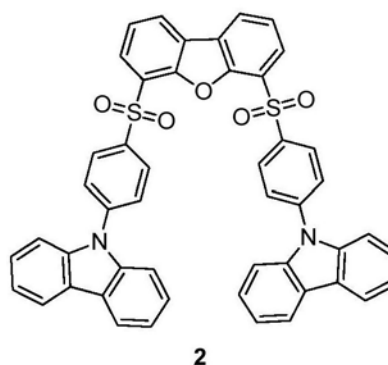
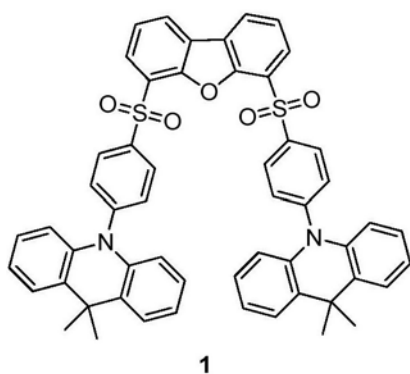
2. 根据权利要求1所述的器件,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 中两个为氢、卤素或 C_1 - C_4 烷基,另一个为 C_1 - C_8 烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物; R_4 、 R_5 、 R_6 中两个为氢、卤素或 C_1 - C_4 烷基,另一个为 C_1 - C_8 烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。

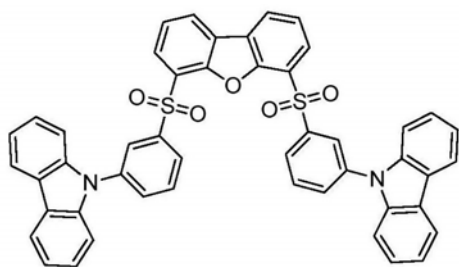
3. 根据权利要求2所述的器件,其中 R_1 、 R_4 相同, R_2 、 R_5 相同, R_3 、 R_6 相同。

4. 根据权利要求3所述的器件,其中 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 为氢、卤素或 C_1 - C_4 烷基, R_1 、 R_4 为 C_1 - C_4 烷基取代或者未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。

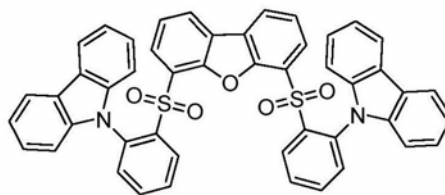
5. 根据权利要求4所述的器件,其中 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 为氢, R_1 、 R_4 为 C_1 - C_4 烷基取代或者未取代的吡啶基、咔唑、茚并咔唑。

6. 根据权利要求1所述的器件,式(I)为下列结构之一:

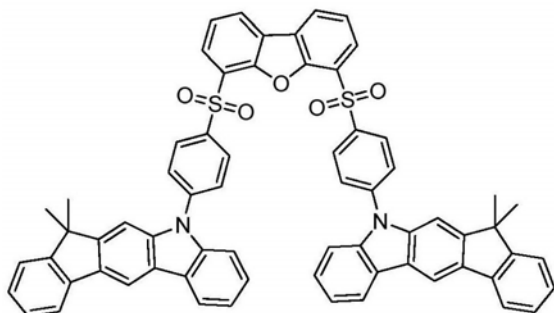




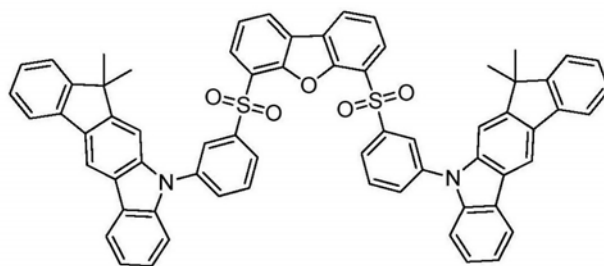
3



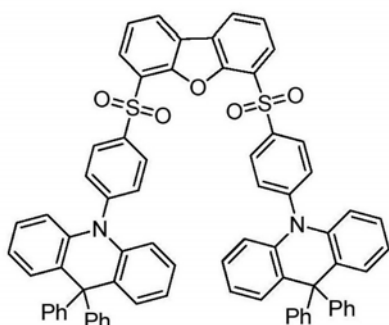
4



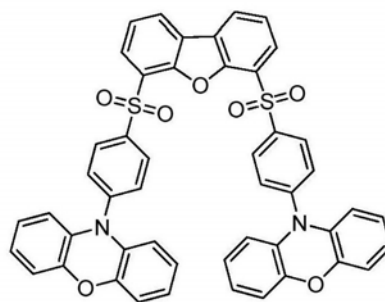
5



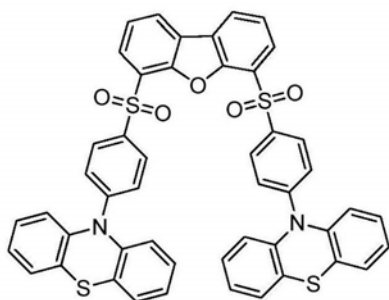
6



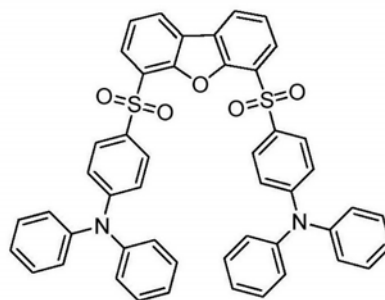
7



8

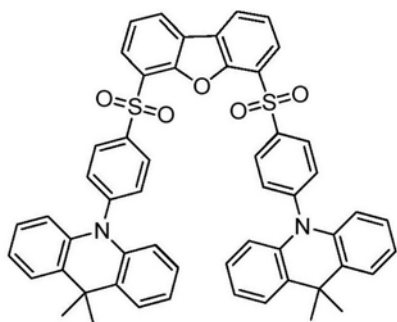


9

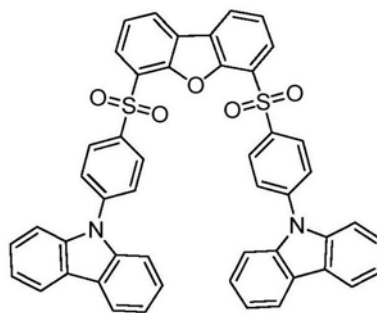


10

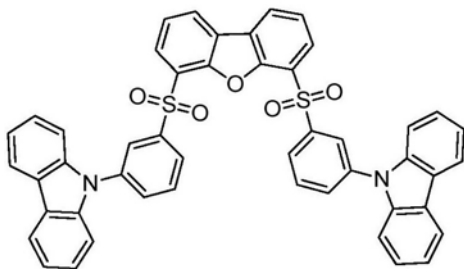
7. 根据权利要求6所述的器件, 式(I) 为下列结构之一:



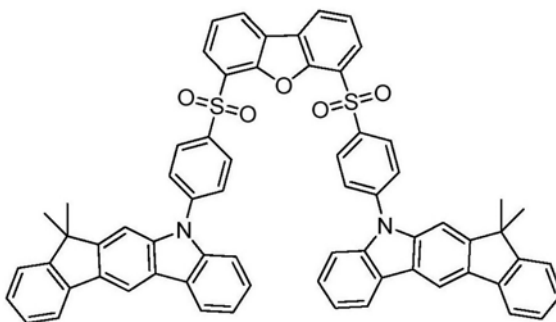
1



2



3



5

8. 根据权利要求1所述的器件,所述基于4,6-二苯磺二苯并呋喃的双极性主体材料为发光层的材料。

9. 根据权利要求1所述的器件,所述有机层的总厚度为1-1000nm。

10. 根据权利要求1所述的器件,所述有机层通过蒸渡或旋涂形成薄膜。

含有4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性材料的器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光二极管,特别是涉及含有4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性材料的器件,属于有机发光材料技术领域。

背景技术

[0002] 相比于液晶显示器需要背光的特性,有机发光二极管(OLED)具有主动发光、响应速度快、耗能低、亮度高、视角广、可弯曲等特性,在平板显示领域有着巨大的应用前景,受到了学术界和产业界的高度重视,因此被视为21世纪最具前途的产品之一。目前OLED器件已经实现了规模生产,并广泛应用于手机、平板电脑、汽车仪表、可穿戴设备等电子产品上。电致荧光和电致磷光分别被称为第一代和第二代OLED。基于荧光材料的OLED具有稳定性高的特点,但受限于量子统计定律,在电激活作用下,产生的单线态激子和三线态激子的比例为1:3,所以荧光材料电致发光内量子效率最大仅有25%。而磷光材料具有重原子的自旋轨道耦合作用,可以综合利用单线态激子和三线态激子,理论的内量子效率可达100%。但是,在应用中基于磷光的OLED具有明显的效率滚降效应,在高亮度应用中有一定的阻碍。

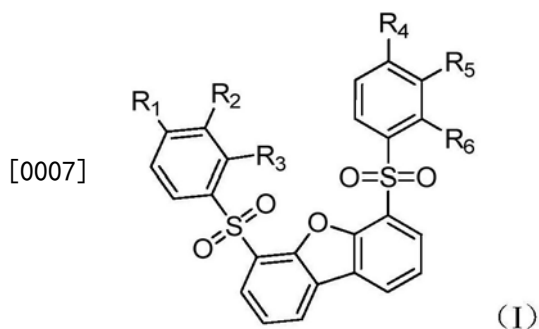
[0003] 磷光材料可以综合利用单线态激子和三线态激子,实现100%的内量子效率。研究表明,由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长,在高电流密度下存在三线态激子堆积,会导致三线态-三线态湮灭(TTA)、三线态-极子湮灭(TPA),从而出现效率滚降等现象。为了克服这个问题,研究者们常将磷光材料掺杂于有机主体材料中,诸如掺杂于双极性主体材料中,可较好的平衡载流子的注入。最近,具有热活性延迟荧光性质的材料也被应用于磷光器件的主体中,由于热活性延迟荧光材料具有较小的单线态-三线态能级差,三线态激子可通过反系间窜越到单线态,再通过Förster共振能量转移(FRET)传至客体材料中,从而降低三线态激子浓度,其器件性能也获得提高。因此,对于高效有机发光二极管,开发高性能的主体材料十分重要。

[0004] 目前,广泛应用于磷光器件的主体材料为CBP(4,4'-二(9-咔唑基)联苯),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,且发光效率低。

发明内容

[0005] 本发明提供一种含有4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性材料的器件,由于该双极性材料以4,6-二苯砜二苯并呋喃为拉电子中心核,具有给电子能力的二苯胺类、咔唑、吡啶等衍生物作为连接基团,形成D-A-L-A-D型双极性材料,具有更高的玻璃化转变温度,主体材料的热稳定性好,因此本发明含双极性主体材料制备的有机电致发光器件稳定性高。

[0006] 含有4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性材料的器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层,所述有机层含有基于4,6-二苯砜二苯并呋喃的双极性主体材料,该双极性主体材料具有式(I)所述结构,



[0008] 其中, R_1 – R_6 表示为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咪唑、茚并咪唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物, 氢, 卤素, C1–C4烷基, 且 R_1 – R_6 至少有一个为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咪唑、茚并咪唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。

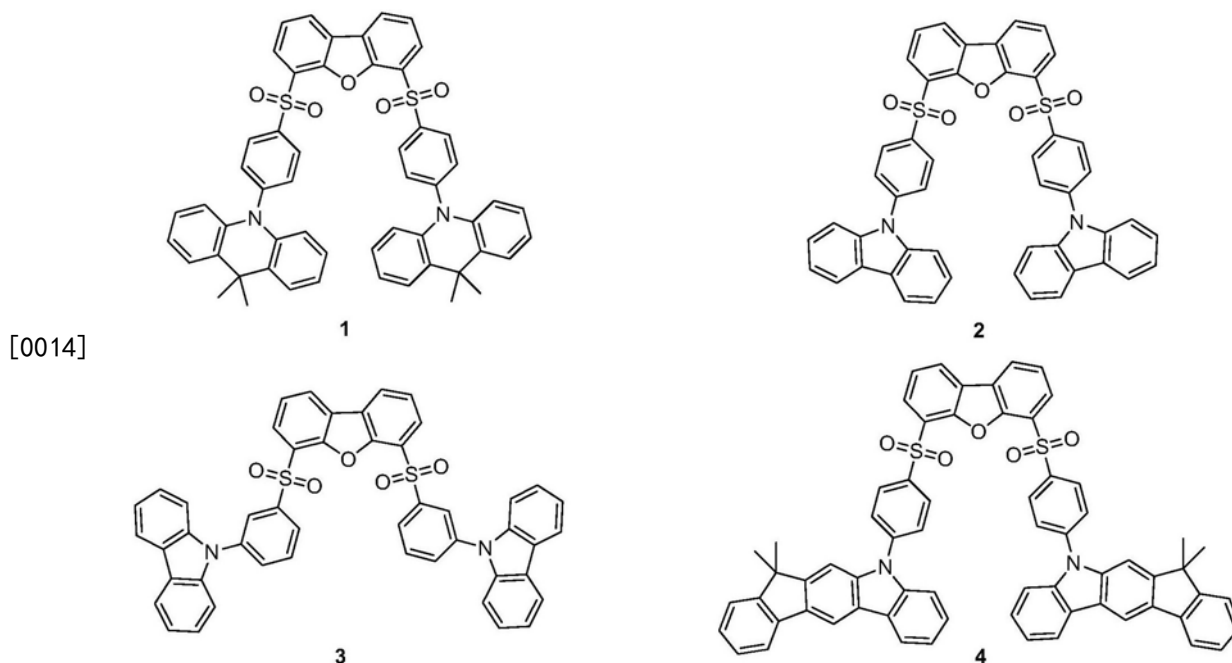
[0009] 优选: R_1 、 R_2 、 R_3 中两个为氢、卤素或C1–C4烷基, 另一个为C1–C8烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咪唑、茚并咪唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物; R_4 、 R_5 、 R_6 中两个为氢、卤素或C1–C4烷基, 另一个为C1–C8烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咪唑、茚并咪唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。

[0010] 优选: R_1 、 R_4 相同, R_2 、 R_5 相同, R_3 、 R_6 相同。

[0011] 优选: 其中, R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 为氢、卤素或C1–C4烷基, R_1 、 R_4 为C1–C4烷基取代或者未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咪唑、茚并咪唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。

[0012] 优选: 其中 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 为氢, R_1 、 R_4 为C1–C4烷基取代或者未取代的吡啶基、咪唑、茚并咪唑。

[0013] 式(I)所述的化合物为下列结构之一:



[0015] 有机电致发光器件, 包括阴极、阳极和有机层, 所述有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层。需要特别指出, 上述有机层可以根据需要, 这些有机层不必每层都存在。

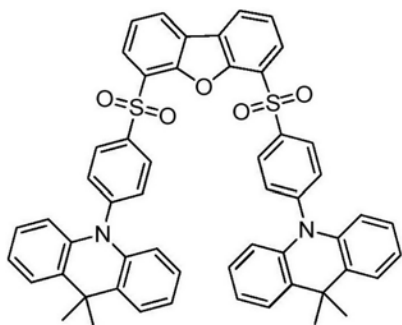
[0016] 所述式(I)所述的化合物为发光层的材料。

[0017] 本发明的电子器件有机层的总厚度为1-1000nm,优选1-500nm,更优选5-300nm。

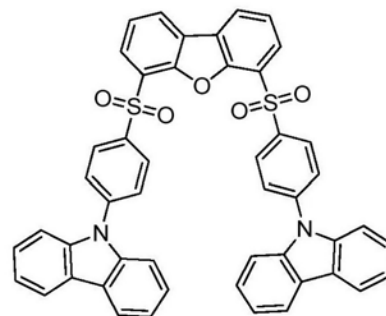
[0018] 所述有机层可以通过蒸渡或旋涂形成薄膜。

[0019] 如上面提到,本发明的式 (I) 所述的化合物如下,但不限于所列举的结构:

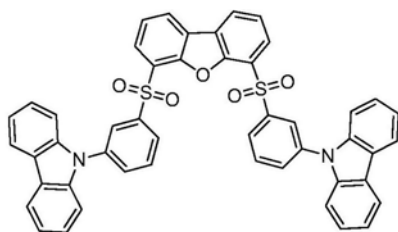
[0020]



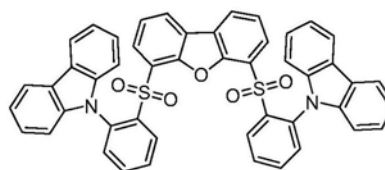
1



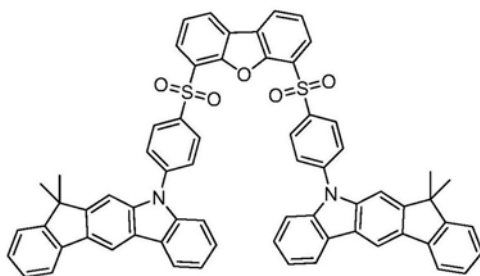
2



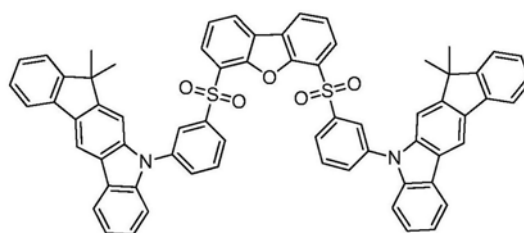
3



4

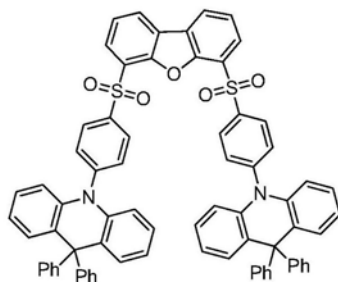


5

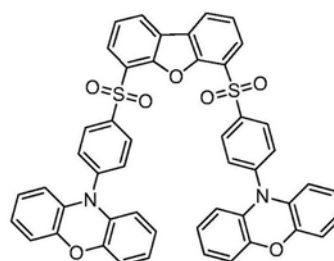


6

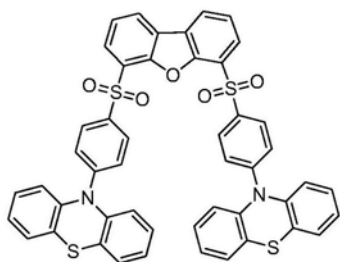
[0021]



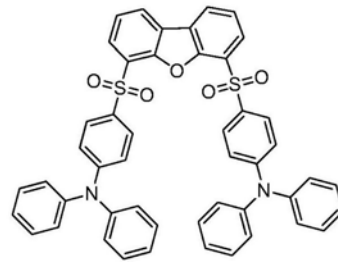
7



8



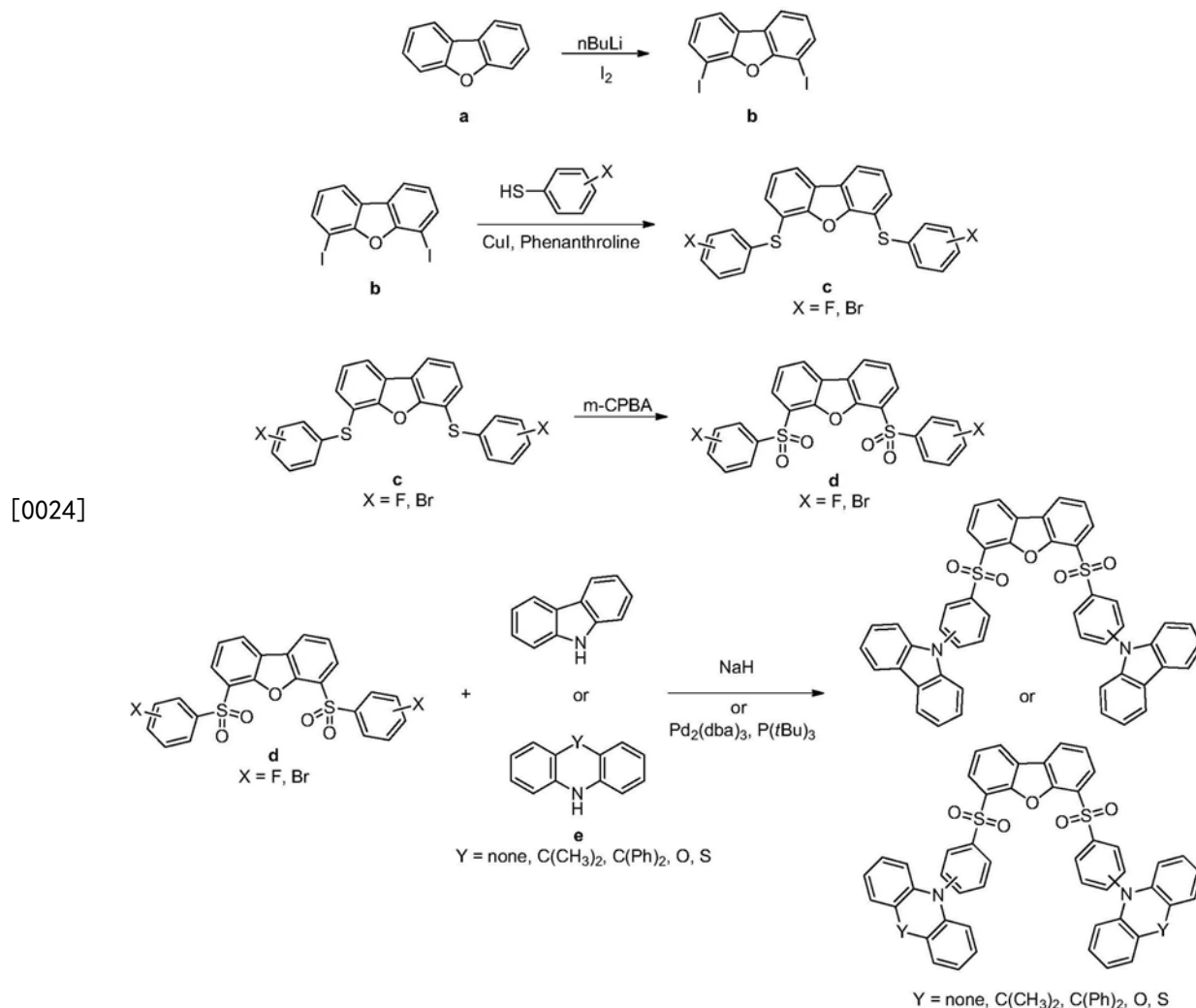
9



10

[0022] 上述双极主体材料的制备方法,包括以下制备步骤:

[0023] 首先将二苯并呋喃(a)在正丁基锂条件下形成锂盐,再碘代获得4,6-二碘二苯并呋喃(b),再与卤代苯硫酚(氟代、溴代)通过Ullmann反应得到硫醚中间体(c);卤代硫醚中间体氧化得到卤代磺酰化合物(d);最后卤代磺酰化合物(d)与取代或未取代的吲唑、咪唑、二苯胺(e)等通过钯催化的Buchwald反应或亲核取代反应,得到所述的双极主体材料。



[0025] 实验表明,本发明的化合物比常用主体材料CBP具有更高的玻璃化转变温度,本发明显著提高了主体材料的热稳定性。使用本发明的双极性主体材料制备的有机电致发光器件,稳定性高,具有较高的电流效率以及外量子效率,该材料更符合有机发光二极管对主体材料的要求。

附图说明

[0026] 图1为化合物2的DSC曲线;

[0027] 图2为本发明的器件结构图,其中10代表为玻璃基板,20代表为阳极,30代表为真空注入层,40代表为真空传输层,50代表发光层,60代表为电子传输,70代表为电子注入层,80代表为阴极。

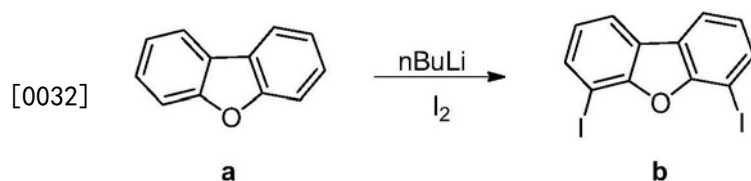
具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0029] 实施例1

[0030] (1) 4,6-二碘二苯并呋喃 (b) 的合成

[0031] 合成路线如下所示:

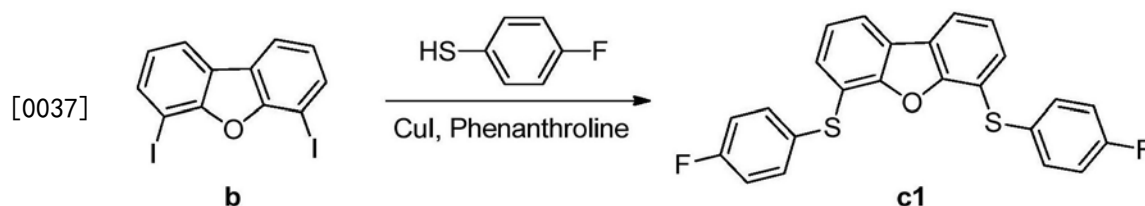


[0033] 具体合成步骤为:

[0034] 称取二苯并呋喃 (8.41g, 50mmol) 加至三口烧瓶中, 氮气保护, 加入干燥乙醚 (150mL) 中, 将烧瓶置于 -78°C 低温反应器中, 缓慢滴加正丁基锂 (2.2M, 68mL, 150mmol), 滴加完毕后, 反应体系缓慢升至室温, 继续搅拌 10h。后降至 -78°C , 缓慢滴加 I_2 的四氢呋喃溶液 (38g, 150mmol), 滴加完毕后在室温搅拌 4h。反应结束后, 加入 10% NaHSO_3 溶液 (100mL), 萃取分层, 无机相用二氯甲烷萃取 (3*50mL), 收集有机相, 无水 MgSO_4 干燥, 旋干溶液得粗产品, 后乙醇打浆, 抽滤干燥, 得 14g 白色固体。产率: 67%。

[0035] (2) 4,6-双[(4-氟苯基) 硫基]二苯并[b,d]呋喃 (c1) 的合成

[0036] 合成路线如下所示:

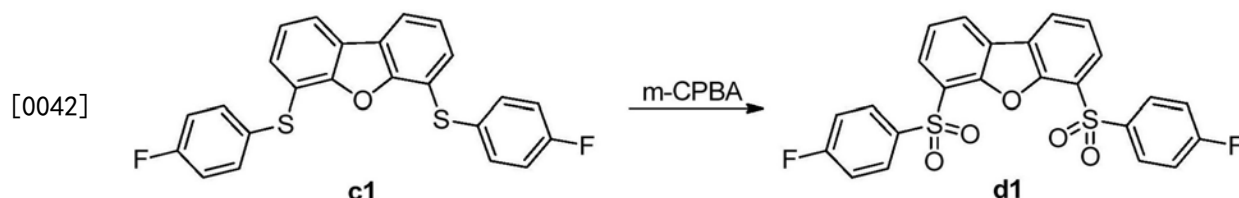


[0038] 具体合成步骤为:

[0039] 称取 4,6-二碘二苯并呋喃 (b) (5.25g, 12.5mmol), 4-氟苯硫酚 (3.27g, 25.5mmol), CuI (0.48g, 2.5mmol), 菲啉 (0.9g, 5mmol), 碳酸钾 (4.8g, 35mmol) 于 100mL 三口烧瓶中, 换氮气三次。加入干燥 DMSO, 升温至 130°C 反应 16 小时。反应结束后, 加入 150mL 水, 二氯甲烷萃取 (3*50mL), 合并有机层, 无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤, 旋干溶剂, 乙醇打浆, 抽滤干燥得到 4.43g 白色粉末固体。产率: 84.6%

[0040] (3) 4,6-双[(4-氟苯基) 磺基]二苯并[b,d]呋喃 (d1) 的合成

[0041] 合成路线如下所示:



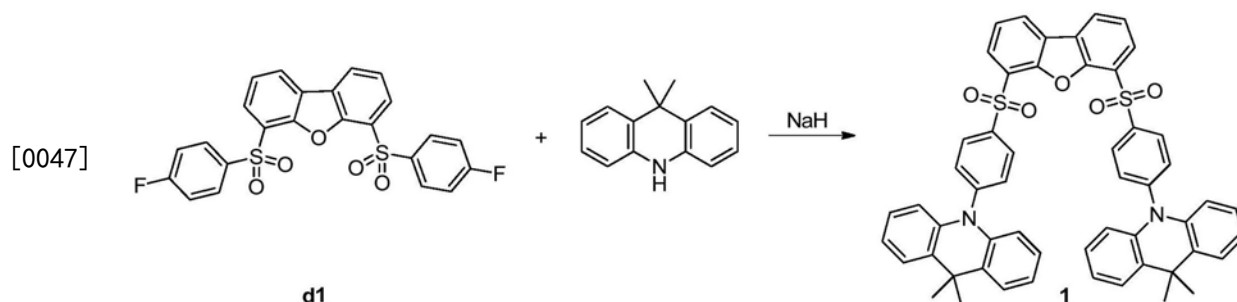
[0043] 具体合成步骤为:

[0044] 称取 4,6-双[(4-氟苯基) 硫基]二苯并[b,d]呋喃 (c1) (1g, 2.38mmol) 于烧瓶中, 二氯甲烷溶解, 反应体系置于冰浴中, 缓慢加入 2.2 当量的间氯过氧苯甲酸, 室温反应 24 小时。反应结束后, 加入 5% NaHSO_3 溶液 50mL, 二氯甲烷萃取 (3*50mL), 合并有机层, Na_2CO_3 溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤, 旋干溶剂, 乙醇打浆, 抽滤后干燥得到 1.02g 白色粉末

固体。产率：88.7%。

[0045] (4) 4,6-双[(4-(9,9'-二甲基吡啶-10(9H)-基)苯基磺基]二苯并[b,d]呋喃(1)的合成

[0046] 合成路线如下所示：



[0048] 具体合成步骤为：

[0049] 称取9,9'-二甲基吡啶(0.89g, 4.2mmol)于50mL烧瓶中,加入10mL干燥DMF, 0℃条件下缓慢加入NaH(60%, 0.21g, 5.2mmol), 室温搅拌30min, 后一次性加入4,6-双[(4-氟苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(d1)(1g, 2.06mmol), 反应在60℃搅拌6小时。反应结束后, 加入20mL水, 有固体析出, 抽滤, 水洗, 二氯甲烷:正己烷=2:1为洗脱剂, 硅胶柱层析分离得1.4g黄色固体。产率:78.6%

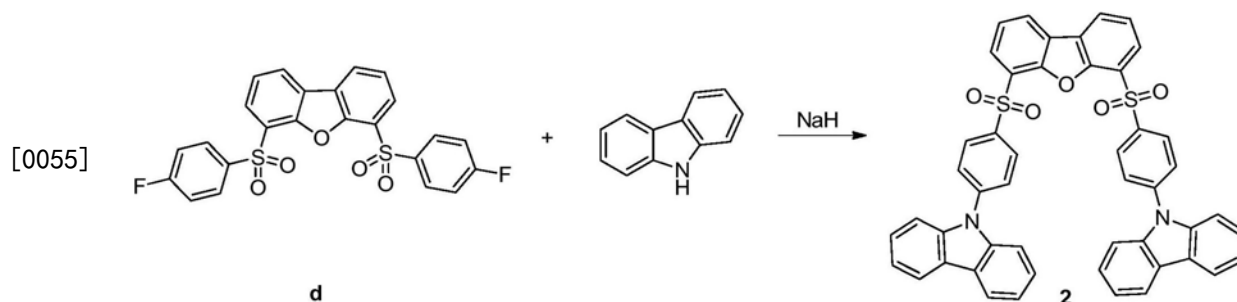
[0050] 产物鉴定数据如下：

[0051] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =8.73 (d, J =8.0Hz, 4H), 8.27 (d, J =8.0Hz, 4H), 7.65–7.59 (m, 6H), 7.44–7.42 (m, 4H), 6.95–6.93 (m, 8H), 6.34–6.31 (m, 4H), 1.63 (s, 6H), 1.57 (s, 6H) ppm. ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) =147.1, 140.1, 131.7, 131.0, 130.5, 128.0, 126.2, 125.0, 124.0, 121.5, 115.2, 30.7 ppm. Ms (ESI: M_z 863) ($M+1$)

[0052] 实施例2

[0053] (1) 4,6-双[(4-(9H-吡啶-9-基)苯基磺基]二苯并[b,d]呋喃(2)的合成

[0054] 合成路线如下所示：



[0056] 具体合成步骤为：

[0057] 称取吡啶(1.7g, 10mmol)于50mL烧瓶中,加入20mL干燥DMF, 0℃条件下缓慢加入NaH(60%, 0.6g, 15mmol), 室温搅拌30min, 后一次性加入4,6-双[(4-氟苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(d1)(3g, 5mmol), 反应在60℃搅拌6小时。反应结束后, 加入60mL水, 有固体析出, 抽滤, 水洗, 二氯甲烷:正己烷=2:1为洗脱剂, 硅胶柱层析分离得3.3g黄色固体。产率:85.7%

[0058] 产物鉴定数据如下：

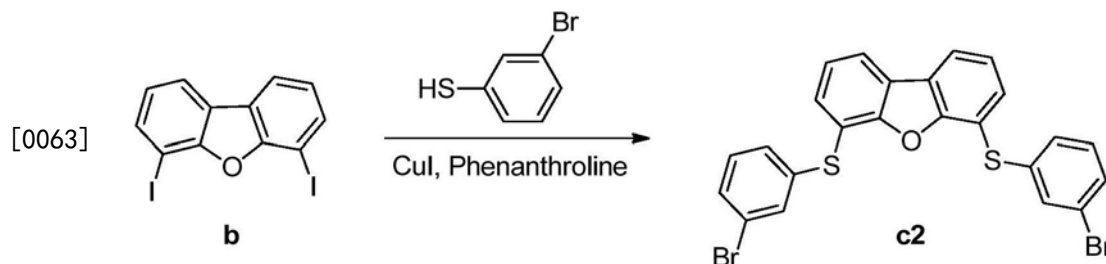
[0059] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =8.62 (d, J =8.0Hz, 4H), 8.66 (d, J =8.0Hz, 2H), 8.23 (d,

$J=8.0\text{Hz}$, 2H), 8.15 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.93 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.72 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.44 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.30 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.22 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 4H) ppm. ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) = 141.9, 138.9, 129.8, 128.1, 127.6, 126.7, 126.2, 124.7, 124.5, 123.0, 120.6, 120.3, 110.3, 109.6 ppm. Ms (ESI: Mz 779) (M+1)

[0060] 实施例3

[0061] (1) 4,6-双[(3-溴苯基)硫基]二苯并[b,d]呋喃(c2)的合成

[0062] 合成路线如下所示:

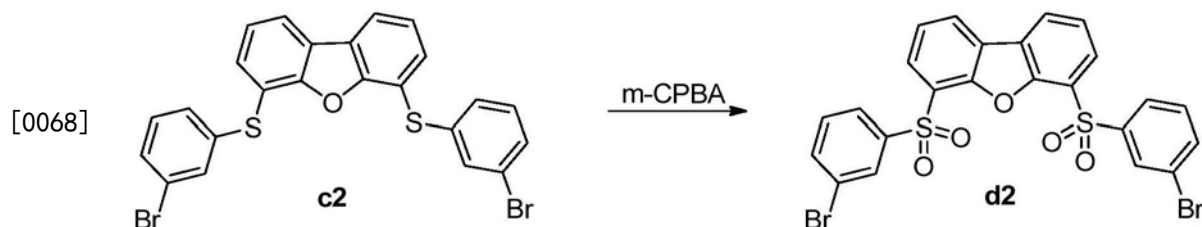


[0064] 具体合成步骤为:

[0065] 称取4,6-二碘二苯并呋喃(b) (1.05g, 2.5mmol), 3-溴苯硫酚(0.98g, 5.2mmol), CuI (0.095g, 0.5mmol), 菲啰啉(0.18g, 1mmol), 碳酸钾(0.96g, 7mmol)于50mL三口烧瓶中, 换氮气三次。加入10mL干燥DMSO, 升温至130℃反应16小时。反应结束后, 加入150mL水, 二氯甲烷萃取(3*20mL), 合并有机层, 无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤, 旋干溶剂, 正己烷/乙酸乙酯=20/1洗脱剂硅胶柱层析分离得0.9g白色固体。产率: 66%

[0066] (2) 4,6-双[(3-溴苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(d2)的合成

[0067] 合成路线如下所示:

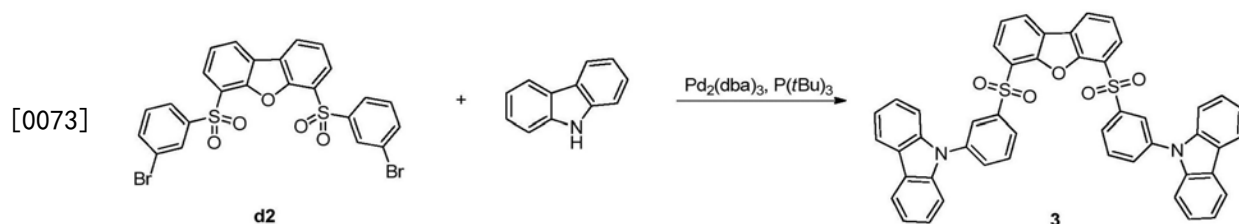


[0069] 具体合成步骤为:

[0070] 称取4,6-双[(3-溴苯基)硫基]二苯并[b,d]呋喃(c2) (0.9g, 1.66mmol)于烧瓶中, 二氯甲烷溶解, 反应体系置于冰浴中, 缓慢加入2.2当量的间氯过氧苯甲酸, 室温反应24小时。反应结束后, 加入5%NaHSO₃溶液50mL, 二氯甲烷萃取(3*50mL), 合并有机层, Na₂CO₃溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤, 旋干溶剂, 乙醇打浆, 抽滤干燥得到0.8g白色粉末固体。产率: 80%。

[0071] (3) 4,6-双[(3-(9H-吡唑-9-基)苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(3)的合成

[0072] 合成路线如下所示:



[0074] 具体合成步骤为:

[0075] 称取4,6-双[(3-溴苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(d2) (0.136g, 0.3mmol), 咪唑 (0.1g, 0.6mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (28mg, 0.03mmol), $\text{P}(\text{tBu})_3$ 甲苯溶液 (24mg, 0.06mmol), 叔丁醇钠 (0.115g, 1.2mmol), 甲苯5mL于10mL Schlenk瓶中, 氮气保护, 110℃反应10小时。反应结束后, 加入20mL 5% NaHSO_3 溶液, 二氯甲烷萃取 (3*20mL), 正己烷/乙酸乙酯=2:1为洗脱剂, 硅胶柱层析分离得0.18g黄色固体。产率: 69%

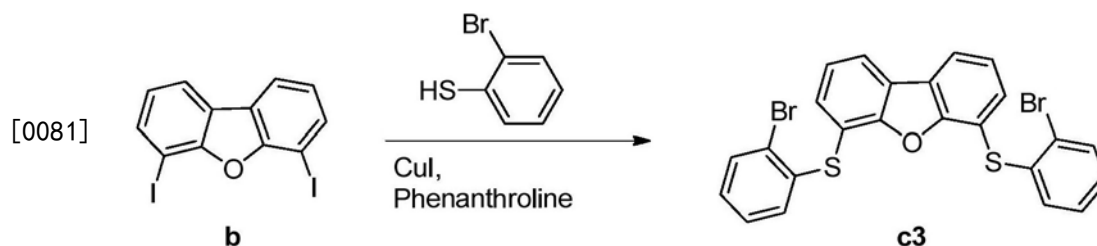
[0076] 产物鉴定数据如下:

[0077] Ms (ESI: Mz 779) ($\text{M}+1$)

[0078] 实施例4

[0079] (1) 4,6-双[(2-溴苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(c3)的合成

[0080] 合成路线如下所示:

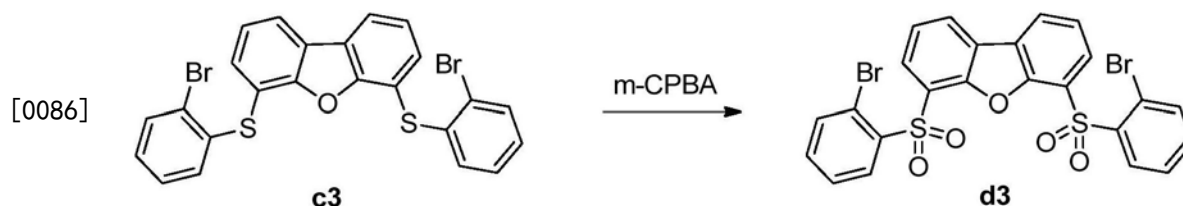


[0082] 具体合成步骤为:

[0083] 称取4,6-二碘二苯并呋喃(b) (2.1g, 5mmol), 2-溴苯硫酚 (1.96g, 10.4mmol), CuI (0.19g, 1mmol), 菲啰啉 (0.36g, 2mmol), 碳酸钾 (2g, 14mmol) 于50mL三口烧瓶中, 换氮气三次。加入20mL干燥DMSO, 升温至130℃反应15小时。反应结束后, 加入150mL水, 二氯甲烷萃取 (3*30mL), 合并有机层并水洗, 无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤, 旋干溶剂, 正己烷/乙酸乙酯=20/1洗脱剂硅胶柱层析分离得1.5g白色固体。产率: 55%

[0084] (2) 4,6-双[(2-溴苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(d3)的合成

[0085] 合成路线如下所示:

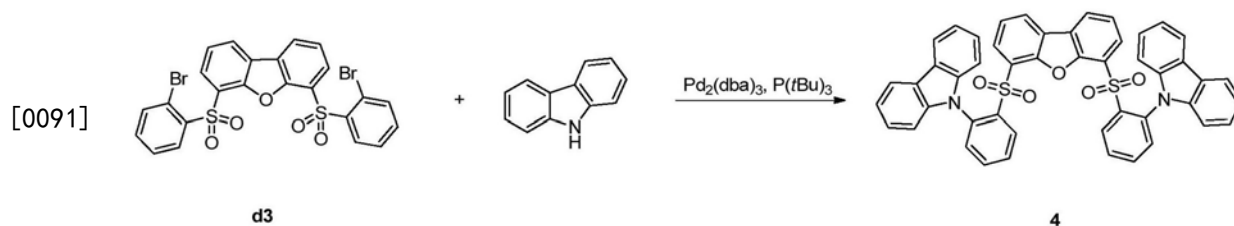


[0087] 具体合成步骤为:

[0088] 称取4,6-双[(2-溴苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(c3) (1.4g, 2.58mmol) 于烧瓶中, 二氯甲烷溶解, 反应体系置于冰浴中, 缓慢加入2.2当量的间氯过氧苯甲酸, 室温反应24小时。反应结束后, 加入5% NaHSO_3 溶液50mL, 二氯甲烷萃取 (3*50mL), 合并有机层, Na_2CO_3 溶液洗涤, 无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤, 旋干溶剂, 乙醇打浆, 抽滤干燥得到1.4g白色粉末固体。产率: 89%。

[0089] (3) 4,6-双[(2-(9H-咪唑-9-基)苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(4)的合成

[0090] 合成路线如下所示:



[0092] 具体合成步骤为:

[0093] 称取4,6-双[(2-溴苯基)磺基]二苯并[b,d]呋喃(d3) (1.36g, 3mmol), 吡啶 (1g, 6mmol), Pd₂(dba)₃ (0.28g, 0.3mmol), P(tBu)₃ 甲苯溶液 (0.24g, 0.6mmol), 叔丁醇钠 (1.15g, 12mmol), 甲苯 10mL 于 25mL Schlenk 瓶中, 氮气保护, 110℃ 反应 10 小时。反应结束后, 加入 30mL 5% NaHSO₃ 溶液, 二氯甲烷萃取 (3*30mL), 正己烷/乙酸乙酯 = 2:1 为洗脱剂, 硅胶柱层析分离得 1.1g 黄色固体。产率: 47%

[0094] 产物鉴定数据如下:

[0095] Ms (ESI: Mz 779) (M+1)

[0096] 实施例 5

[0097] 玻璃化转变温度测试:

[0098] 氮气保护下, 以 20℃/min 的加热和冷却速率用示差扫描量热法 (DSC) 测试化合物 2 的玻璃化转变温度。测得化合物 2 的玻璃化转变温度 T_g 为 180℃ (图 1)。而文献所报道的 CBP 的玻璃化转变温度仅为 62℃。

[0099] 可见, 本发明中的化合物比常用主体材料 CBP 具有更高的玻璃化转变温度, 本发明显著提高了主体材料的热稳定性。

[0100] 实施例 6

[0101] 有机电致发光器件的制备

[0102] 器件结构为 ITO/HATCN (5nm) /TAPC (50nm) /化合物 2: Ir (ppy) : (4wt%, 20nm) / TmPyPb (50nm) /LiF (1nm) /AL (100nm)

[0103] 器件制备方式描述如下: 见图 2

[0104] 首先, 将透明导电 ITO 玻璃基板 (包含 10 和 20) 按照以下步骤处理: 预先用洗涤剂溶液、去离子水, 乙醇, 丙酮, 去离子水洗净, 再经氧等离子处理 30 秒。

[0105] 然后, 在 ITO 上蒸渡 5nm 厚的 HATCN 作为空穴注入层 30。

[0106] 然后, 在空穴注入层上蒸渡 50nm 厚的 TAPC 作为空穴传输层 40。

[0107] 然后, 在空穴传输层上蒸渡 20nm 厚的化合物 2: Ir (ppy) : (4wt%) 作为发光层 50。

[0108] 然后, 在发光层上蒸渡 50nm 厚的 TmPyPb 作为电子传输层 60。

[0109] 然后, 在电子传输层上蒸渡 1nm 厚的 LiF 作为电子注入层 70。

[0110] 最后, 在电子注入层上蒸渡 100nm 厚的铝作为器件阴极 80。

[0111] 比较例

[0112] 电致发光器件的制备

[0113] 器件结构为 ITO/HATCN (5nm) /TAPC (50nm) /CBP: Ir (ppy) : (4wt%, 20nm) /TmPyPb (50nm) /LiF (1nm) /AL (100nm)

[0114] 方法同实施例 6, 但使用常用市售化合物 CBP 作为主体材料, 制作对比用电致发光有机半导体二极管器件。

[0115] 实验表明,使用本发明的双极性主体材料制备的电致发光器件,在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下,电压为 6.99V ,亮度 $7082\text{cd}/\text{m}^2$,电流效率 $35.41\text{cd}/\text{A}$,功率效率 $15.91\text{lm}/\text{W}$,外量子效率EQE为 9.98% ;而使用市售主体CBP制备的电致发光器件在同等电流密度下,电压为 7.71V ,亮度 $5845\text{cd}/\text{m}^2$,电流效率 $29.23\text{cd}/\text{A}$,功率效率 $11.91\text{lm}/\text{W}$,外量子效率EQE为 8.5% 。因此使用本发明的双极性主体材料,可获得比CBP制备的器件高 21% 的电流效率以及高 17.4% 的外量子效率,可获得更高的器件稳定性,具有更好的应用前景,更符合有机发光二极管对主体材料的要求。

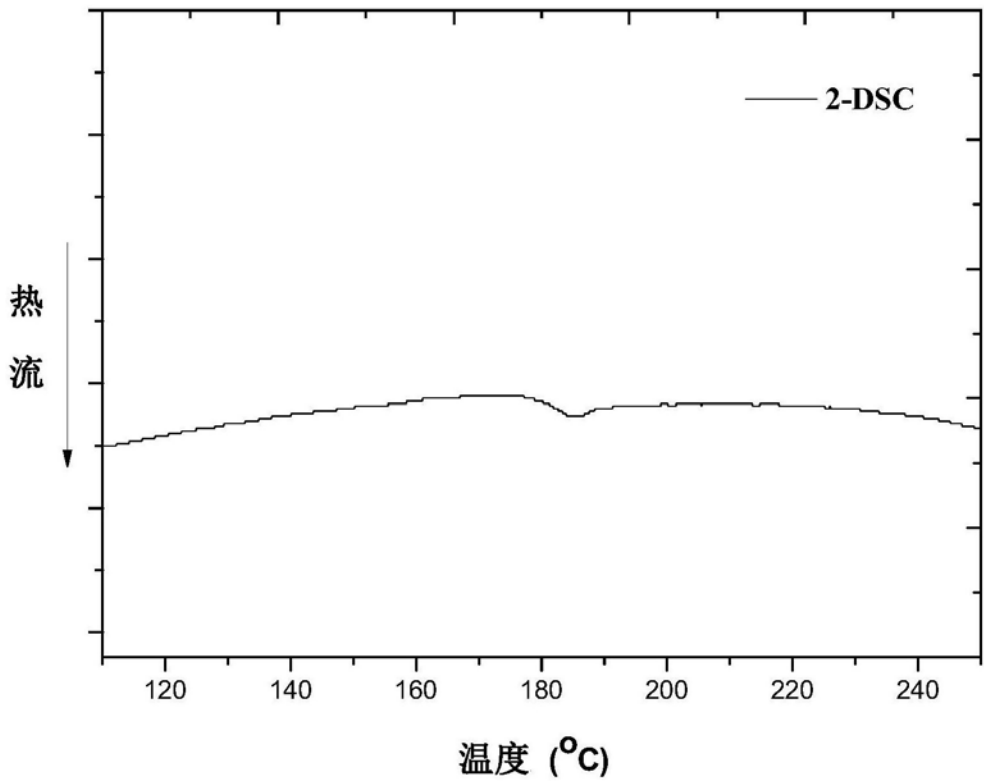


图1

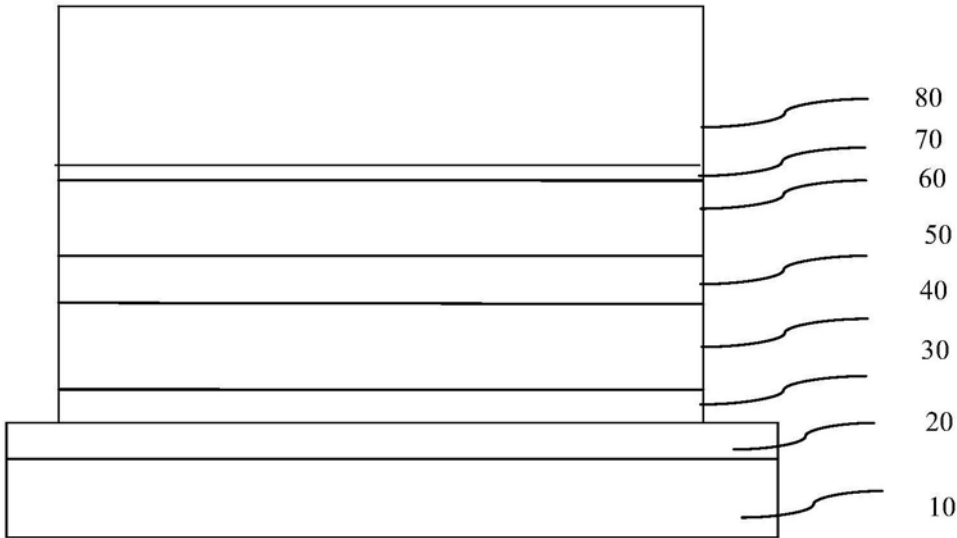


图2

专利名称(译)	含有4,6-二苯磺二苯并呋喃的双极性材料的器件		
公开(公告)号	CN109755415A	公开(公告)日	2019-05-14
申请号	CN2017111061726.6	申请日	2017-11-02
[标]申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
[标]发明人	彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲		
发明人	彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲		
IPC分类号	H01L51/54 C07D307/91 C07D405/14 C07D413/14 C07D417/14 C09K11/06		
CPC分类号	C07D307/91 C07D405/14 C07D413/14 C07D417/14 C09K11/06		
其他公开文献	CN109755415B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及含有4,6-二苯磺二苯并呋喃的双极性材料的器件，包括阴极、阳极和有机层，所述有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层，所述有机层含有双极性主体材料，该双极性主体材料具有式(I)所述结构，其中，R₁-R₆表示为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物，氢，卤素，C₁-C₄烷基，且R₁-R₆至少有一个为烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咔唑、茚并咔唑、二苯胺或其它芳香性二苯胺衍生物。实验表明，使用本发明的双极性主体材料制备的有机电致发光器件，稳定性高，具有较高的电流效率以及外量子效率。

