



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103682169 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310699039. 2

C07D 519/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 19

C07F 7/10 (2006. 01)

C07F 9/6561 (2006. 01)

(71) 申请人 江西冠能光电材料有限公司

地址 337000 江西省萍乡市上栗县赤山镇
(国家新材料产业示范基地)

(72) 发明人 李晓常 洪海兵

(51) Int. Cl.

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

C07D 471/04 (2006. 01)

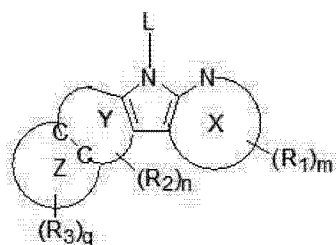
权利要求书5页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

一种双极性本体材料

(57) 摘要

一种有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管由一个阴极,一个阳极以及阴极与阳极间的有机半导体层构成,所述的有机半导体发光层中含有一有机半导体化合物结构式为:



,其特征是所述的有

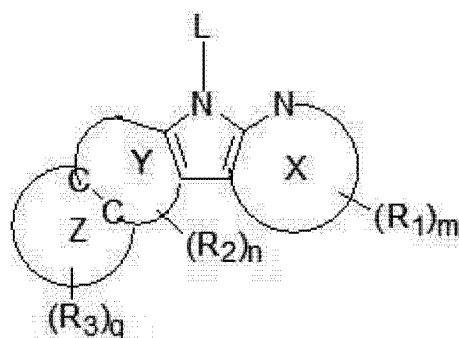
机半导体由一吸电性带氮原子的 5~6 元芳杂环 X,一含有至少 2 个碳原子的 5~6 元芳环或芳杂环 Y,一与 Y 环融合的 5~6 元芳环或芳杂环 Z,一融合连接吸电性 X 环与供电性融合 Y~Z 环的吡咯环,其中吡咯环氮原子上还联有拓展 pi 共轭的取代基、或是扩大分子量的连接基 L。使用所述的有机半导体作为发光层应用,可提高发光效率,延长器件工作寿命。

1. 一种有机发光二极管,其特征是所述有机发光二极管由如下部分组成:

(a) 一个阴极

(b) 一个阳极

(c) 一夹心于阴极与阳极之间的有机半导体发光层,其特征在于所述的有机半导体发光层中含有一种双极性有机半导体化合物,其化学结构通式为:



分子式 I

X 为一吸电性带氮原子的 5 ~ 6 元芳杂环;

Y 为含有至少 2 个碳原子的 5 ~ 6 元芳环或芳杂环;

Z 为含有至少 2 个碳原子的 5 ~ 6 元芳环或芳杂环,并通过所述的 2 个碳原子与 Y 环融合构成供电性融合芳环;

L 为连接 X 环与 Y、Z 融合环的吡咯氮原子上的取代基,其特征是所述的 L 取代基可选为:一甲基或取代甲基;一乙基或取代乙基;一聚乙烷基;一芳环或取代芳环;一芳杂环或取代芳杂环;一融合芳环或取代融合芳环;一融合芳杂环或取代融合芳杂环;一硅原子连接基;一磷原子连接基;

$R_{1\sim 3}$ 分别为 X、Y、Z 环上允许的取代 m , n , q , 可选为一到 m , n , q 个 H, D, F, Cl, OH, OR, SR, $-NR_2$, CN, CO_2R , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基、氟代烷基, 芳烷基, 杂环烷基, 一芳杂环或一芳环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基;

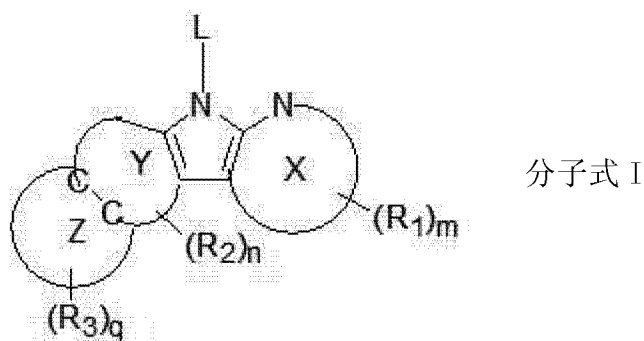
其特征在于所述有机半导体化合物具有能带 3.4 ~ 2.4 eV。

2. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机半导体发光层中含有权利要求 1 所述的的双极性化合物作为本体材料,与掺杂剂荧光发光材料形成混合物发光层,其中所述的双极性化合物作为本体材料重量含量为 60%~99%,掺杂剂发光材料重量含量为 1%~40%;所述的发光层厚度为 2 ~ 60 纳米。

3. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机半导体发光层中含有权利要求 1 所述的的双极性化合物作为本体材料,与掺杂剂磷光发光材料形成混合物发光层,其中所述的双极性化合物作为本体材料重量含量为 60%~99%,掺杂剂发光材料重量含量为 1% ~ 40%;所述的发光层厚度为 2 ~ 60 纳米。

4. 根据权利要求 1 所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机半导体层包含有二、三层发光层构成多结叠层有机发光二极管;所述的发光层中含有权利要求 1 所述的的双极性化合物作为本体材料,与掺杂剂荧光发光材料或磷光发光材料形成混合物发光层,其中所述的双极性化合物作为本体材料重量含量为 60%~99%,掺杂剂发光材料重量含量为 1% ~ 40%;所述的各发光层厚度为 2 ~ 40 纳米。

5. 一种双极性半导体化合物,其特征在于该化合物具有如下结构通式:



X 为一吸电性带氮原子的 5 ~ 6 元芳杂环;

Y 为含有至少 2 个碳原子的 5 ~ 6 元芳环或芳杂环;

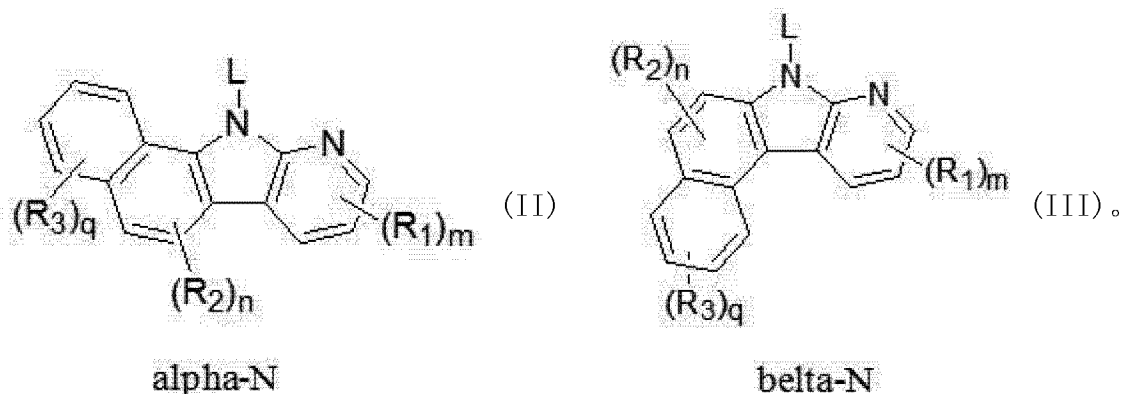
Z 为含有至少 2 个碳原子的 5 ~ 6 元芳环或芳杂环,并通过所述的 2 个碳原子与 Y 环融合构成供电性融合芳环;

L 为连接 X 环与 Y、Z 融合环的吡咯氮原子上的取代基,其特征是所述的 L 取代基可选为:一甲基或取代甲基;一乙基或取代乙基;一聚乙烷基;一芳环或取代芳环;一芳杂环或取代芳杂环;一融合芳环或取代融合芳环;一融合芳杂环或取代融合芳杂环;一硅原子连接基;一磷原子连接基;

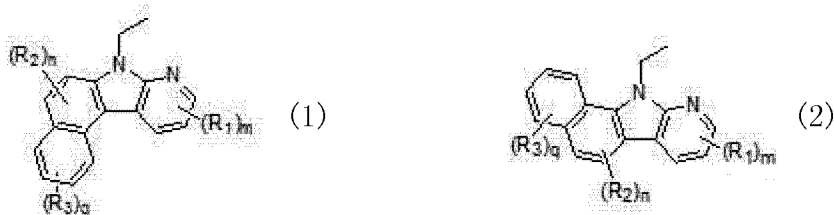
$R_{1\sim 3}$ 分别为 X、Y、Z 环上允许的取代 m, n, q , 可选为一到 m, n, q 个 H, D, F, Cl, OH, OR, SR, $-NR_2$, CN, CO_2R , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基、氟代烷基, 芳烷基, 杂环烷基, 一芳杂环或一芳环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基;

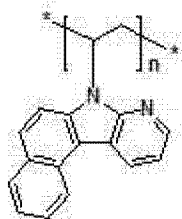
其特征在于所述有机半导体化合物具有能带 3.4 ~ 2.4 eV。

6. 根据权利要求 5 所述的双极性半导体化合物,其特征在于所述的双极性化合物结构为:

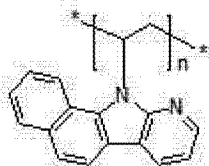


7. 根据权利要求 5 所述的双极性半导体化合物,其特征在于所述的双极性化合物结构中 L 为烷基, 优选结构为:



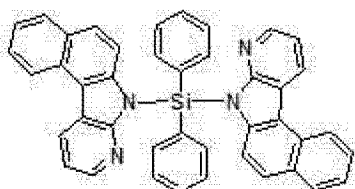


(3)

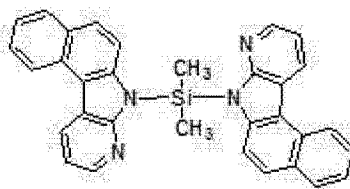


(4)。

8. 根据权利要求 5 所述的双极性半导体化合物,其特征在於所述的双极性化合物结构中 L 为硅烷基, 优选结构为:

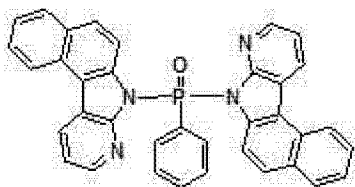


(5)

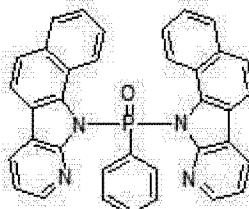


(6)。

9. 根据权利要求 5 所述的双极性半导体化合物,其特征在於所述的双极性化合物结构中 L 为磷烷基, 优选结构为:

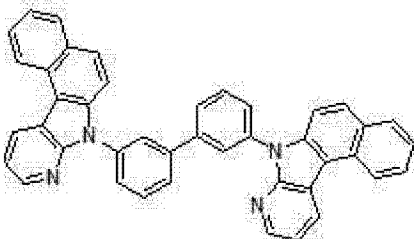


(7)

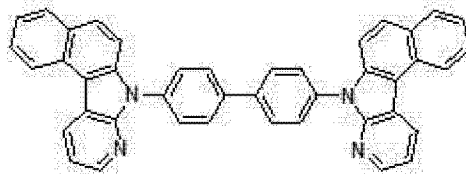


(8)。

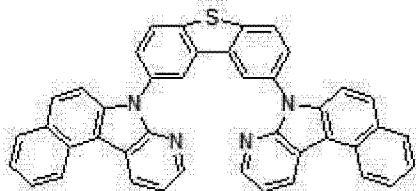
10. 根据权利要求 5 所述的双极性半导体化合物,其特征在於所述的双极性化合物结构中 L 为芳基或融合芳杂环取代, 优选结构为:



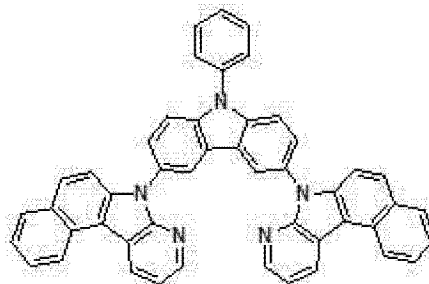
(9)



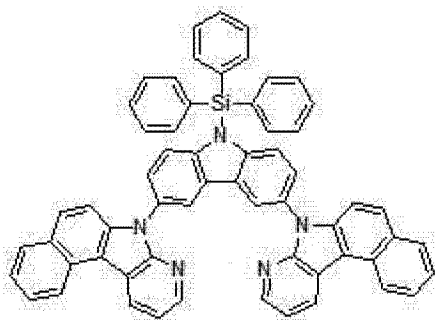
(10)



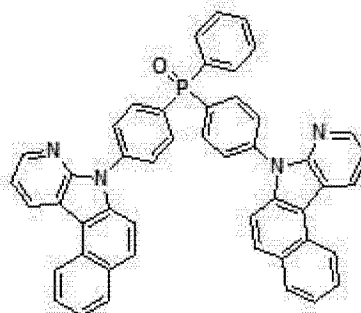
(11)



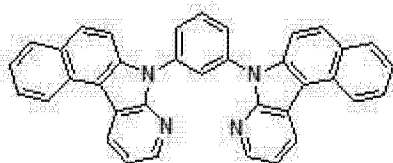
(12)



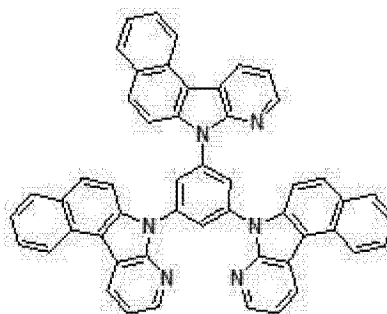
(13)



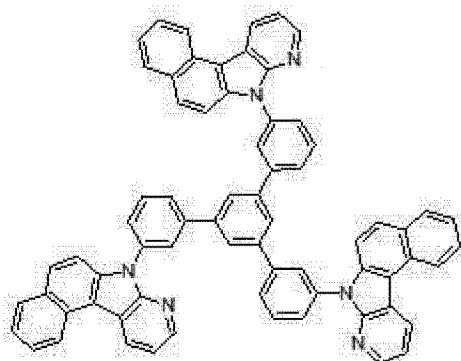
(14)



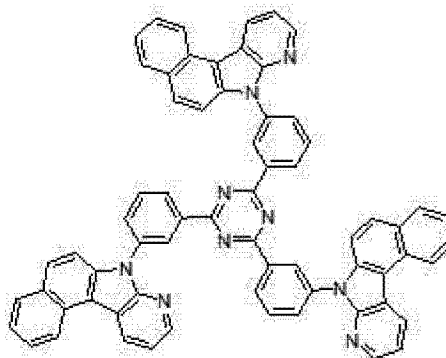
(15)



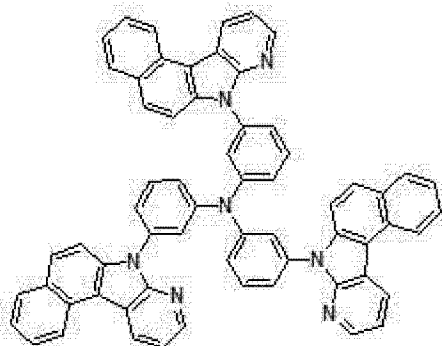
(16)



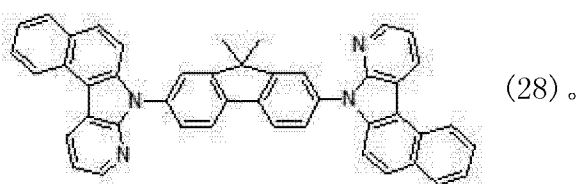
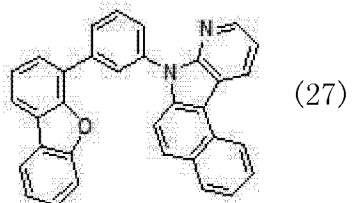
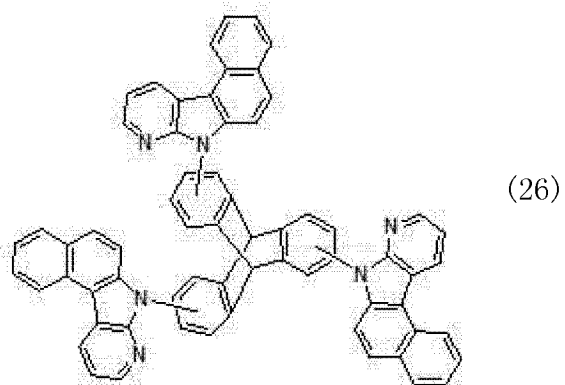
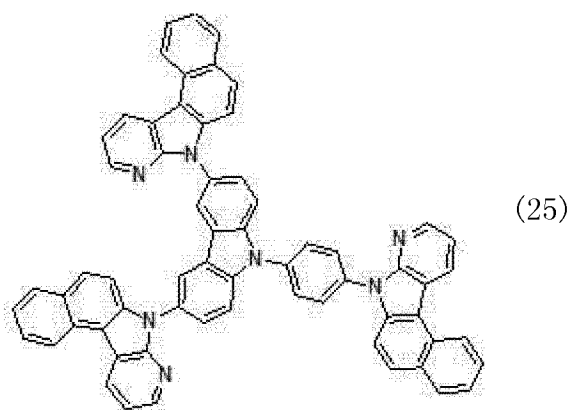
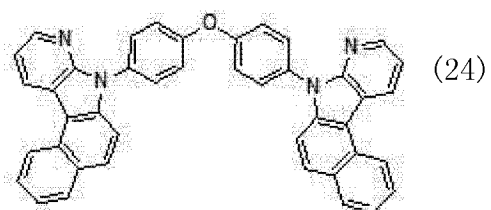
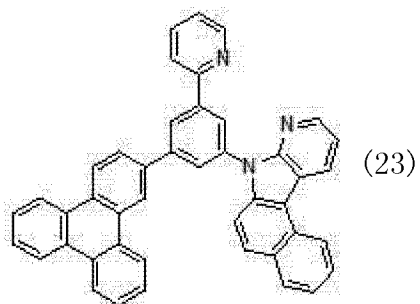
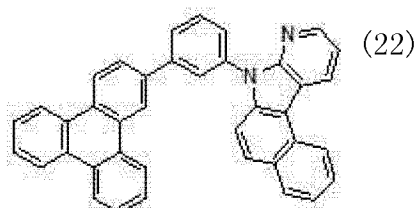
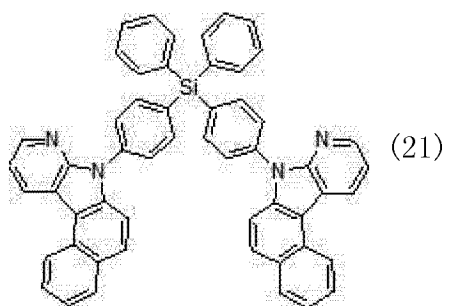
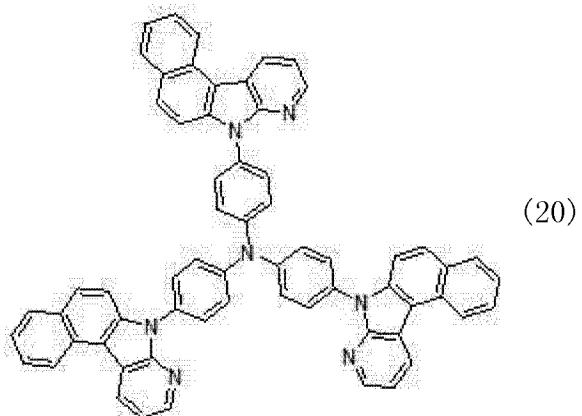
(17)



(18)



(19)



一种双极性本体材料

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料及其在有机发光器件的应用，具体涉及有机半导体作为发光层应用，可提高发光效率，延长器件工作寿命。

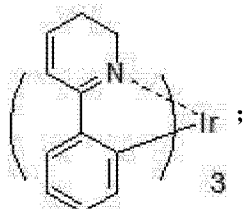
背景技术

[0002] 有机半导体材料属于新型光电材料，其大规模研究起源于 1977 年由白川英树，A. Heeger 及 A. McDiarmid 共同发现了导电率可达铜水平的掺杂聚乙炔。随后，1987 年 Kodak 公司的 C. Tang 等发明了有机小分子发光二极管 (OLED)，和 1990 年剑桥大学的 R. Friend 及 A. Holmes 发明了聚合物发光二极管 P-OLED，以及 1998 年 S. Forrest 与 M. Thomson 发明了效率更高的有机磷光发光二极管 PHOLED。由于有机半导体材料具有结构易调可获得品种多样，能带可调，甚至如塑料薄膜加工一样的低成本好处，加上有机半导体在导电薄膜，静电复印，光伏太阳能电池应用，有机薄膜晶体管逻辑电路，和有机发光 OLED 平板显示与照明等众多应用，白川-Heeger-McDiarmid 三位科学家于 2000 年获得诺贝尔化学奖。

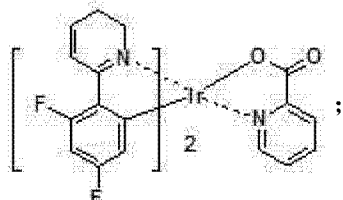
[0003] 作为下一代平板显示应用的有机发光二极管，有机光电半导体要求有：1. 高发光效率；2. 优良电子与空穴稳定性；3. 合适的发光颜色；4. 优良的成膜加工性。原则上，大部分共轭性有机分子（包含星射体），共轭性聚合物，和含有共轭性发色团配体的有机重金属络合物都有具备电激发光性能，应用在各种发光二极管，如有机小分子发光二极管 (OLED)，聚合物有机发光二极管 (POLED)，有机磷光发光二极管 (PHOLED)。磷光 PHOLED 兼用了单线激发态（荧光）和三线激发态（磷光）的发光机理，显然比小分子 OLED 及高分子 POLED 高得多的发光效率。PHOLED 制造技术和出色的 PHOLED 材料都是实现低功耗 OLED 显示和照明所必不可少的。PHOLED 的量子效率和发光效率是荧光 OLED 材料的 3~4 倍，因此也减少了产生的热量，增多了 OLED 显示板的竞争力。这一点提供了使得总体上 OLED 显示或照明超越 LCD 显示以及传统光源的可能。因而，现有高端 OLED 器件中或多或少地掺用了磷光 OLED 材料。

[0004] 磷光 OLED 材料是由含有一定共轭性的有机发光团作为二齿螯合，与金属元素形成环金属-配合体络合物，在高能光照下（如紫外光激发）或电荷注入（电激发）条件下，由于环金属-配体电荷转移 (MLCT) 成为激子，然后回复到基态而导致发光。在 OLED 器件中电荷的注入是通过在阳极施加电压后，从阳极注入电子，阴极注入空穴，分别经过电子传输层与空穴传输层，同时进入发射层的本体材料中，电子最终进入发光掺杂剂中的最低未占分子轨道 (LUMO)，空穴进入发光掺杂剂中的最高占有分子轨道 (HOMO) 而形成激发态发光掺杂剂分子（激子态）。激子态回复到基态后伴随着发射光能，其发射光能波长正对应着发光分子掺杂剂的能隙 (HOMO-LUMO 能级差)。

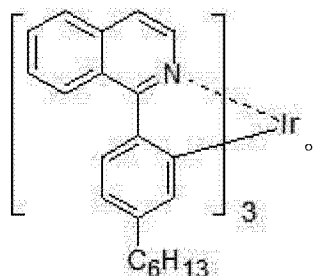
[0005] 已有不少报道的重金属有机配合体络合物，受重金属的影响而增强了自旋轨道作用，使得本应较弱的磷光变得很强而呈现优良磷光发射。例如发绿光的三(苯基吡啶)依(III)配合络合物，简称为 Ir(PPY)₃，具有结构式为：



发射蓝光的 FirPic 具有如下结构式：



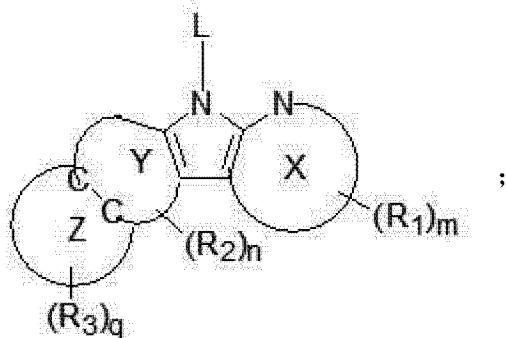
其中的主配体 4,6-二氟代苯基吡啶主宰着发光颜色。发射红光的三(辛烷基喹啉)依(III)配合络合物,具有优异的高效发射性能(Adv. Mater. 19,739 (2007))其结构式为：



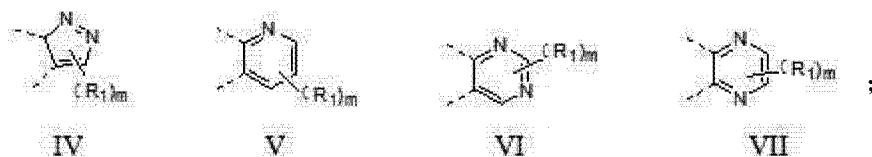
[0006] 发光层一般是由少量的发光材料掺入一具有更高能级的半导体本体材料(或主体材料)中组成。近年来研究表明,对于同一种发光材料或一种颜色发光器件,本体材料的不同会导致不同的器件发光效率与工作寿命。因此,开发新型本体材料一直是影响有机发光二极管实际应用的重要课题。为便于空穴、电子的注入,理想的本体材料应具备平衡的空穴与电子注入和传输能力。为达到此目的,有不少改进的本体材料见报。V. Adamcich (US 2006/0280965) 披露了咪唑与三苯连接的本体材料。C. Adachi (WO 2012/114745) 披露了采用吡啶与三苯连接的双极性本体材料。A. Dyatkin (US 2012/0256169) 披露了由苯并噻吩、苯基和吡啶所构成的双极性本体材料。

发明内容

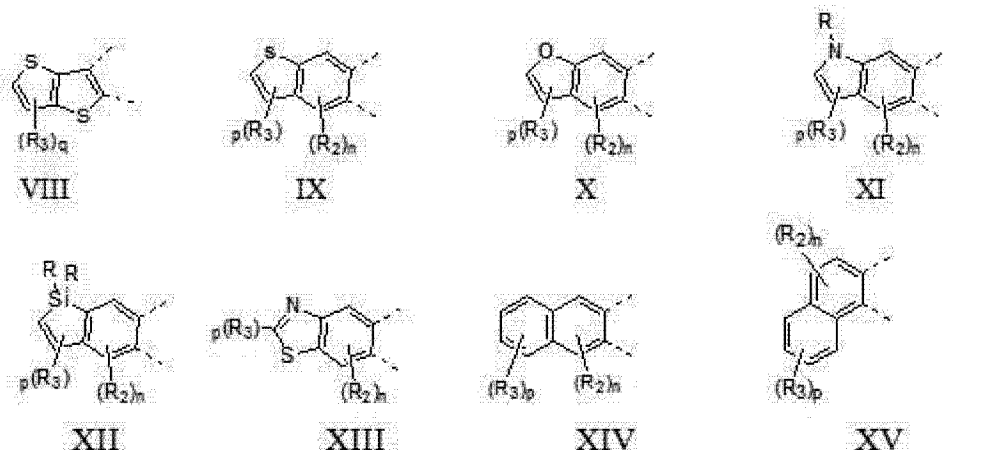
[0007] 本发明提供一种双极性有机半导体化合物作为本体材料,其特征是采用吡咯同时融合吸电性含氮原子环和供电性双融合环作为新型双极性构造单元,所述的有机半导体化合物具有能带隙 3.4 ~ 2.2eV,并具有如下分子通式：



其中 X 为一吸电性带氮原子的 5-6 元芳杂环, 吸电性带氮原子的 5-6 元芳杂环 X 可为:



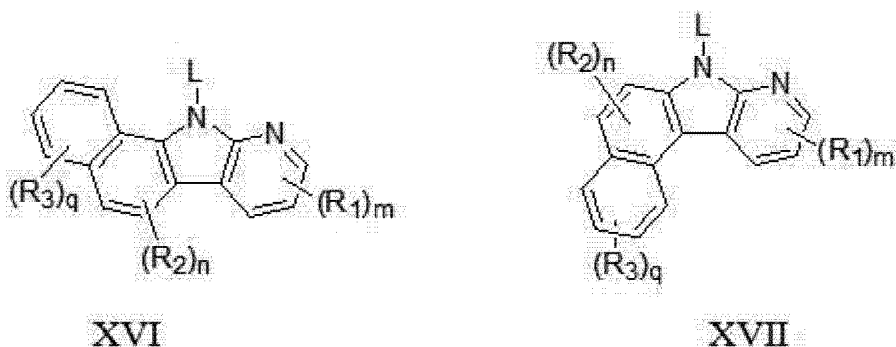
Y 为含有至少 2 个碳原子的 5~6 元芳环或芳杂环; Z 为含有至少 2 个碳原子的 5~6 元芳环或芳杂环, 并通过所述的 2 个碳原子与 Y 环融合构成供电性融合芳环。供电性或中性的芳杂融合环 X~Y 可为:



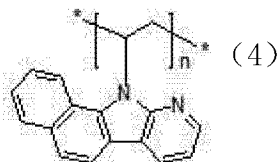
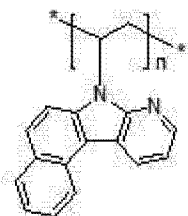
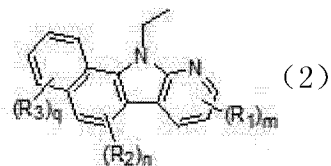
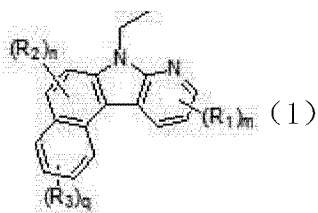
$R_{1\sim3}$ 分别为 X、Y、Z 环上允许的取代 m, n, q , 可选为一到 m, n, q 个 H, D, F, Cl, OH, OR, SR, $-NR_2$, CN, CO_2R , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基、氟代烷基, 芳烷基, 杂环烷基, 一芳杂环或一芳环, 其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基;

L 为连接 X 环与 Y、Z 融合环的吡咯氮原子上的取代基, 可选为: 一甲基或取代甲基; 一乙基或取代乙基; 一聚乙烷基; 一芳环或取代芳环; 一芳杂环或取代芳杂环; 一融合芳环或取代融合芳环; 一融合芳杂环或取代融合芳杂环; 一硅原子连接基; 一磷原子连接基。

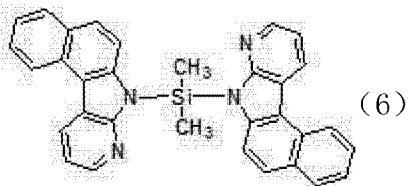
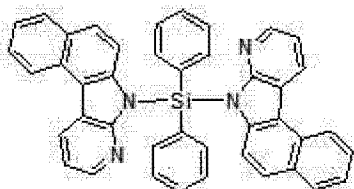
[0008] 在不违背本专利范围情况下, 所述的双极性半导体化合物结构类别之一是选用吸电性吡啶为 X 环, 融合环萘为 Y-Z 供电性环而构成的如下化合物:



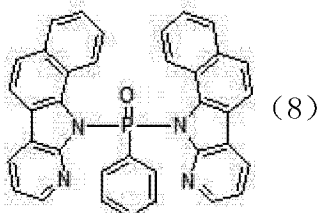
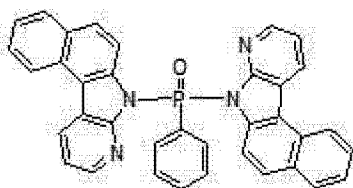
根据通式 XVI 和 XVII 所示的结构, 在一实例中 L 可选为烷基, 优选结构例为:



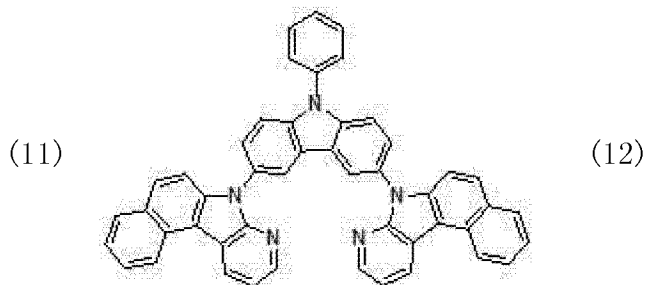
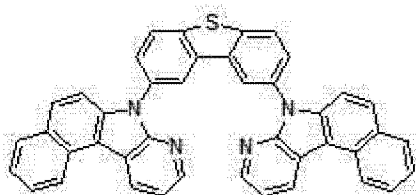
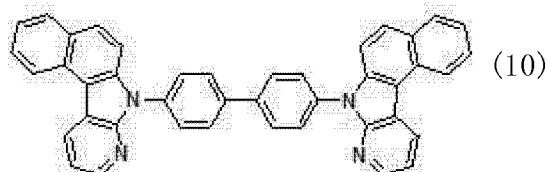
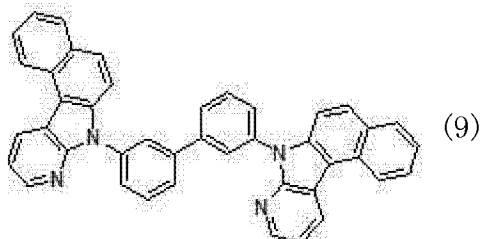
根据通式 XVI 和 XVII 所示的结构,在另一实例中 L 可选为硅烷基基, 优选结构例为:

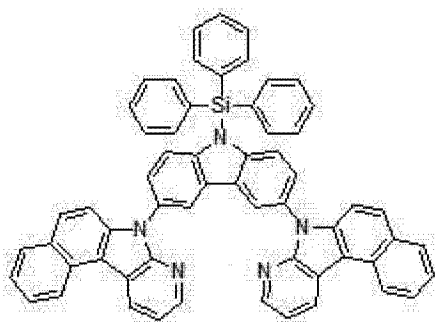


根据通式 XVI 和 XVII 所示的结构,在又一实例中 L 可选为磷烷基, 优选结构为:

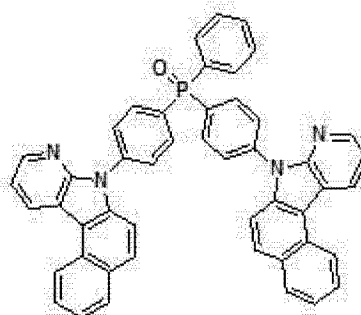


根据通式 XVI 和 XVII 所示的结构,在一实例中 L 为芳基或融合芳杂环取代, 优选结构为:

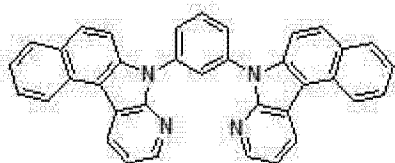




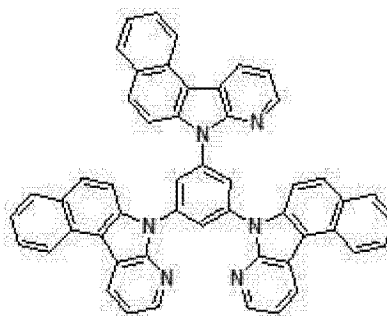
(13)



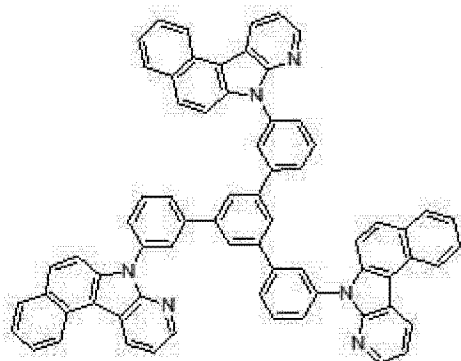
(14)



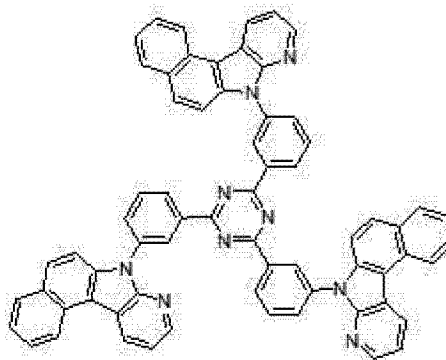
(15)



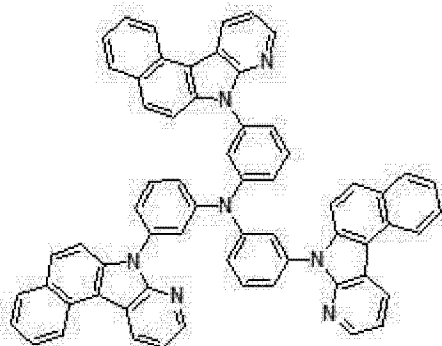
(16)



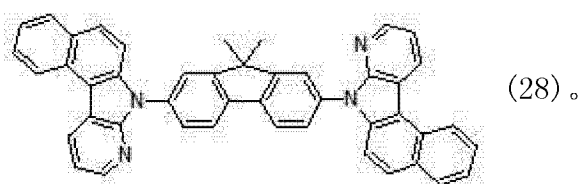
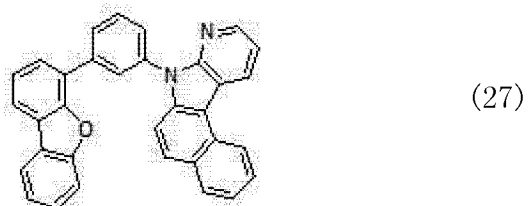
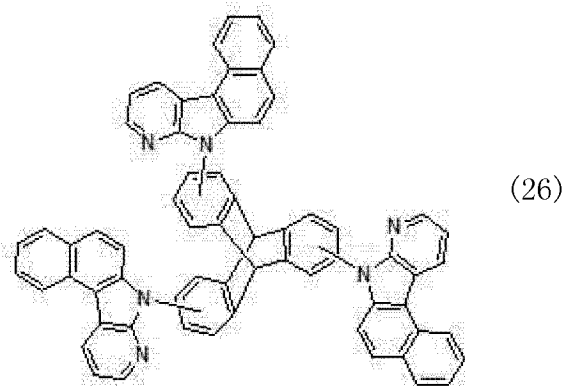
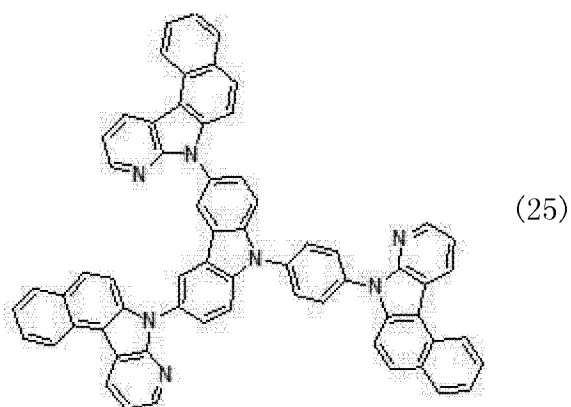
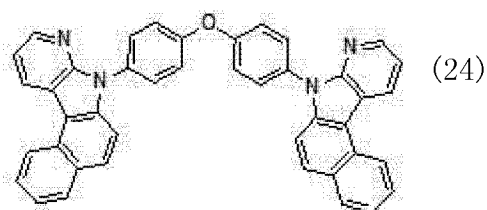
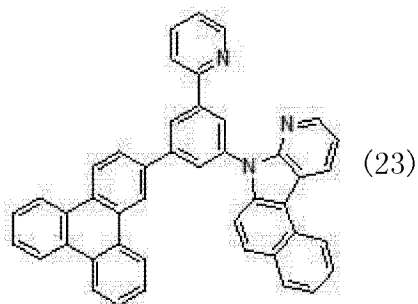
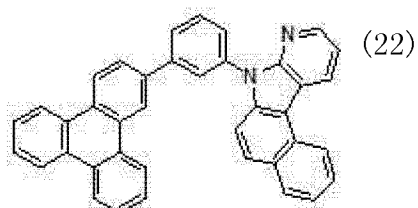
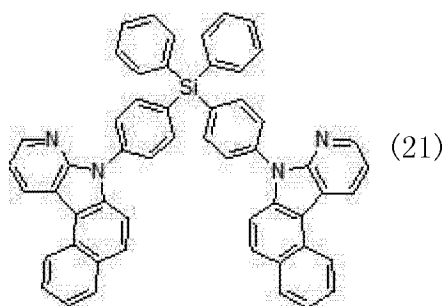
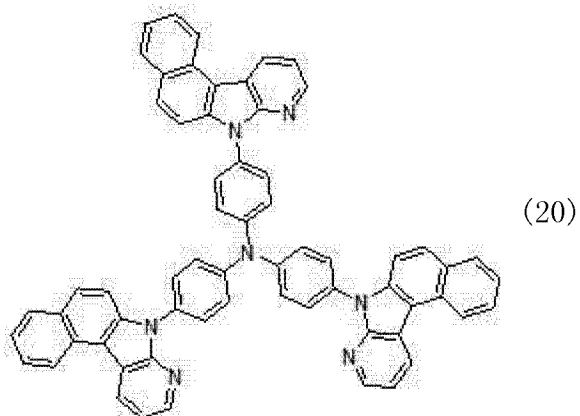
(17)



(18)



(19)

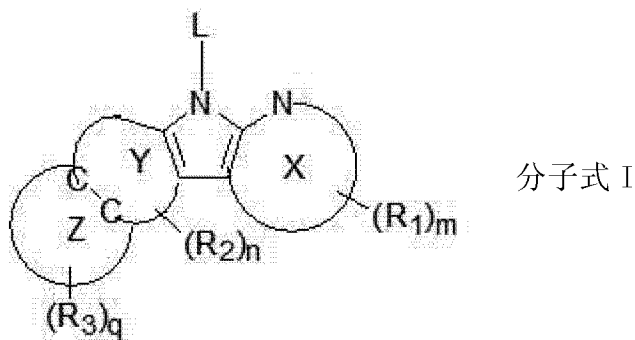


[0009] 根据权利要求的范围,上述实例化合物 9~28 化合物可单个或多个取代,取代基可选为: H, D, F, Cl, OH, OR, SR, -NR₂, CN, CO₂R, COR, 碳原子数为 1~12 的烷基、氟

代烷基,芳烷基,杂环烷基,一芳杂环或一芳环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基。

[0010] 在应用于有机发光二极管中,一本体材料通常与一发光材料混合形成发光层。混合成膜可通过真空共蒸镀膜,或是通过混合溶于溶液中旋涂,喷涂或溶液打印法。本发明还包括针对上述的本体材料在有机发光器件(OLED)的应用。作为有机半导体,原则上所述的半导体可以作为本体材料应用于发光层。有时为了提高发光效率,或是提高发光颜色纯度,所述的半导体也可作为阻挡层应用。当用作发光层时,为提高发光效率,有必要尽量避免发光分子的聚集。通常是使用 0.2 至 20% 的浓度发光(重量)材料,掺杂到一个主体材料中。更为优化的掺杂浓度为 2 ~ 15%。当然,本体材料也可以是多于一种材料的混合主体材料。

[0011] 本发明提供一个有机发光器件,包含有一个阴极,一个阳极和一个夹心于阴极与阳极之间的发光层,其中发光层中含一有机半导体化合物具有能带 3.4 ~ 2.2 eV 及如下结构式化合物:



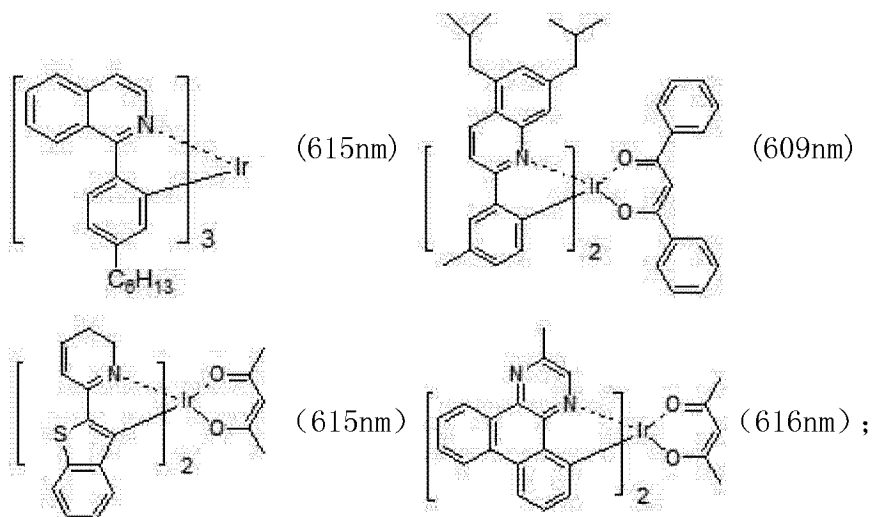
X 为一吸电性带氮原子的 5 ~ 6 元芳杂环;

Y 为含有至少 2 个碳原子的 5 ~ 6 元芳环或芳杂环;

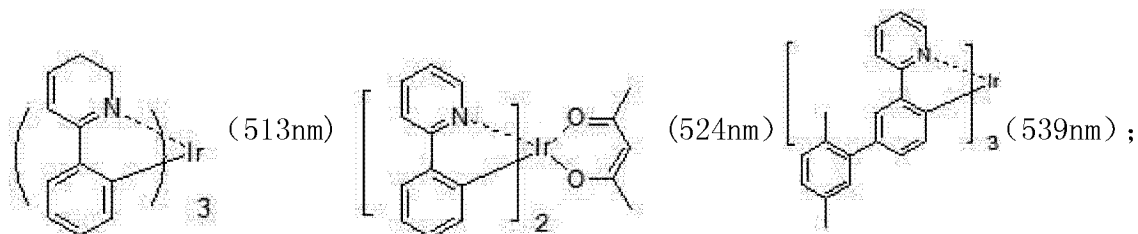
Z 为含有至少 2 个碳原子的 5 ~ 6 元芳环或芳杂环,并通过所述的 2 个碳原子与 Y 环融合构成供电性融合芳环;L 为连接 X 环与 Y、Z 融合环的吡咯氮原子上的取代基,其特征是所述的 L 取代基可选为:一甲基或取代甲基;一乙基或取代乙基;一聚乙烯基;一芳环或取代芳环;一芳杂环或取代芳杂环;一融合芳环或取代融合芳环;一融合芳杂环或取代融合芳杂环;一硅原子连接基;一磷原子连接基。

$R_1 \sim R_3$ 分别为 X、Y、Z 环上允许的取代 m, n, q, 可选为一到 m, n, q 个 H, D, F, Cl, OH, OR, SR, $-NR_2$, CN, CO_2R , COR, 碳原子数为 1~12 的烷基、氟代烷基,芳烷基,杂环烷基,一芳杂环或一芳环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基。

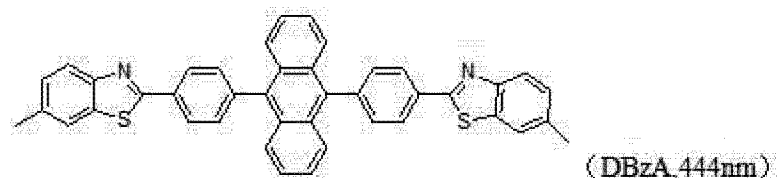
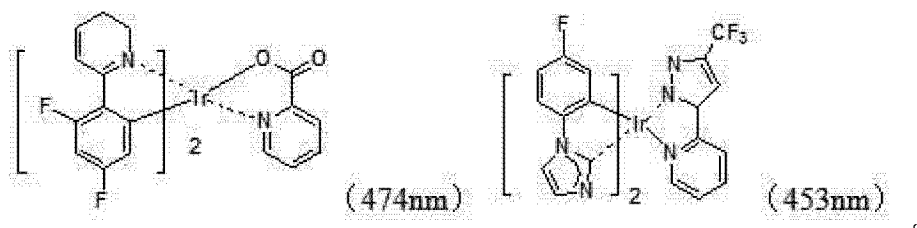
[0012] 本发明的发光器件的发光层中含有所述的本体材料,与一发光材料通过共蒸发或溶液涂敷法形成发光层,其厚度为 5 ~ 50 纳米。在一种情况下,发光材料为红色,具体可以是:



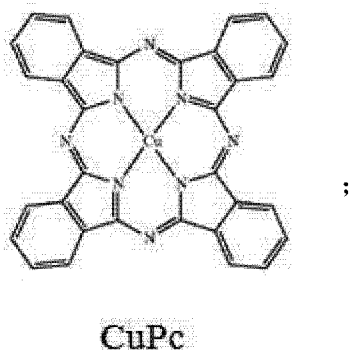
在另一种情况下,发光材料为绿色:



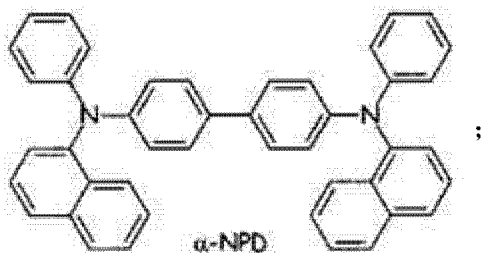
在又一种情况下,发光材料为蓝色:



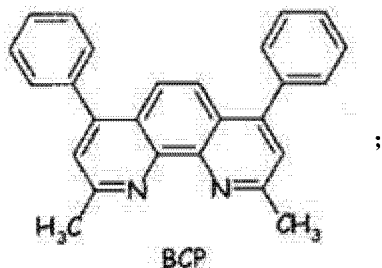
[0013] 为达到优良的器件性能,一个发达的有机发光二极管还会包括多种其它有机半导体材料层,图1为一说明性器件结构。在阳极上,可任选一空穴注入层HIL,如酞菁铜(CuPc)或其他含芳氮的化合物 (Appl. Phys. Lett., 69, 2160(1996),



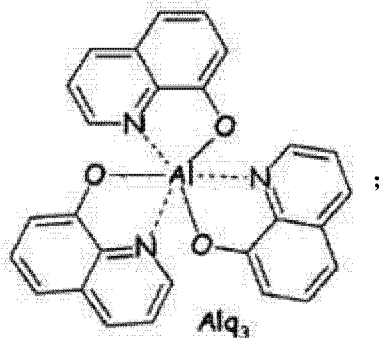
同样地,在空穴注入层与发射层 EML 之间,还可选择一空穴传输层 HTL,如使用 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯氨基]联苯(α -NPD),



为平衡电子与空穴的注入,提高发光效率,可任选一激发子(exciton)阻挡层 BL,用于阻挡层材料的例子是 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP),其结构为:



在阻挡层与阴极之间,还通常使用电子传输层 ETL 和电子注入层 EIL。电子传输层材料可任选金属喹啉化合物,如三-(8-羟基)铝(Alq_3),噁二唑或三唑类。 Alq_3 的结构是:



电子注入层 EIL 通常是功函较低金属锂,或其化合物如 LiF,8-羟基锂(Liq)等。

[0014] 因此,OLED 发光器件是一复杂的多层结构,图 1 为一典型的构造,但不是唯一的应用结构。无论结构如何,都包含一个阴极,一个阳极和一层有机半导体层,其中有机半导体层的总体厚度是 50 ~ 250 纳米,优选总厚度为 80 ~ 180 纳米。

[0015] 本发明特征在于所述的发光器件为一高效稳定的有机发光器件,发射波长为 450 ~ 630 nm,应用于有机发光平板显示屏,如手机屏,个人电子器件如 i-Pack 屏,电视屏,电脑屏等。本发明的半导体双极性材料也可以用于平板照明。为达到白光照明,有必要使用二种或三种不同颜色的 OLED 通过垂直叠加,或水平混合成为白光照明器件。例如,使用一蓝色有机发光器件(发射波长 445 ~ 485 nm)和一橙红色有机发光器件(发射波长 570 ~ 610nm)所组成的二结白光器件。更复杂的白光发光器件由红(570 ~ 640nm)、绿(505 ~ 565nm)和蓝(445 ~ 485nm)三结白光器件构成。

[0016] 本发明的有益效果是,使用本发明的本体材料,有利于改善 OLED 发光性能,获得高效、更稳定的红色发光性能。

附图说明

[0017] 图 1 为根据本发明一实施例的有机发光二极管结构示意图。

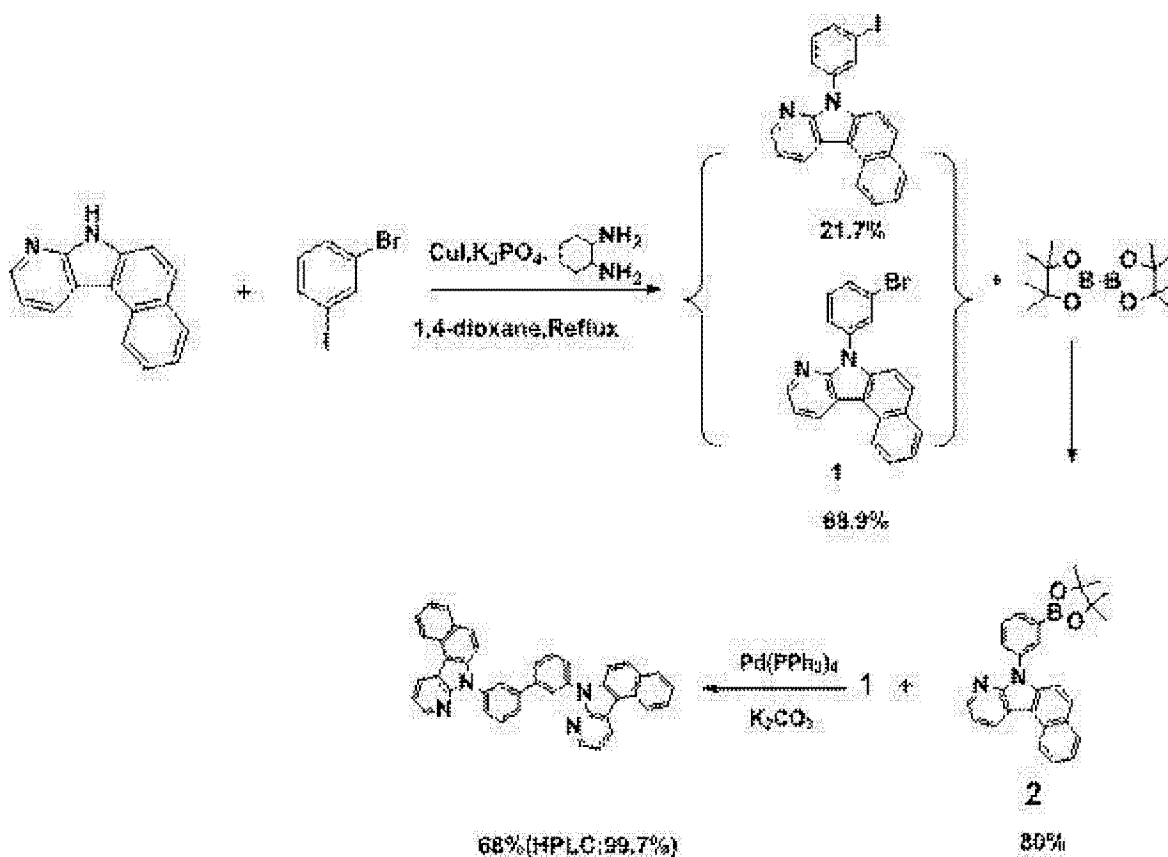
具体实施方式

[0018] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合实施例子对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广。因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

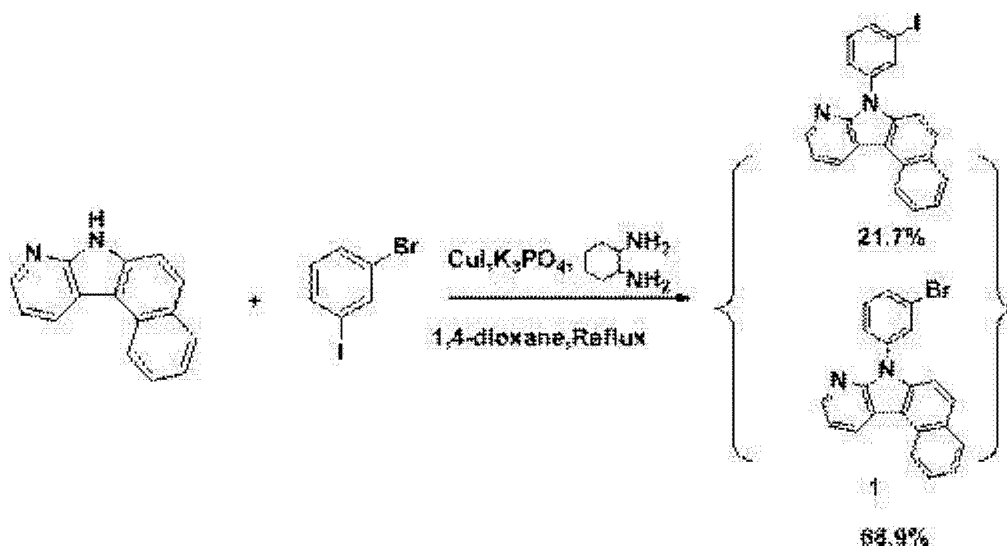
[0019] 实施例 1

< 化合物(9)的合成 >

1. 合成路线



(1) 化合物 1 的合成



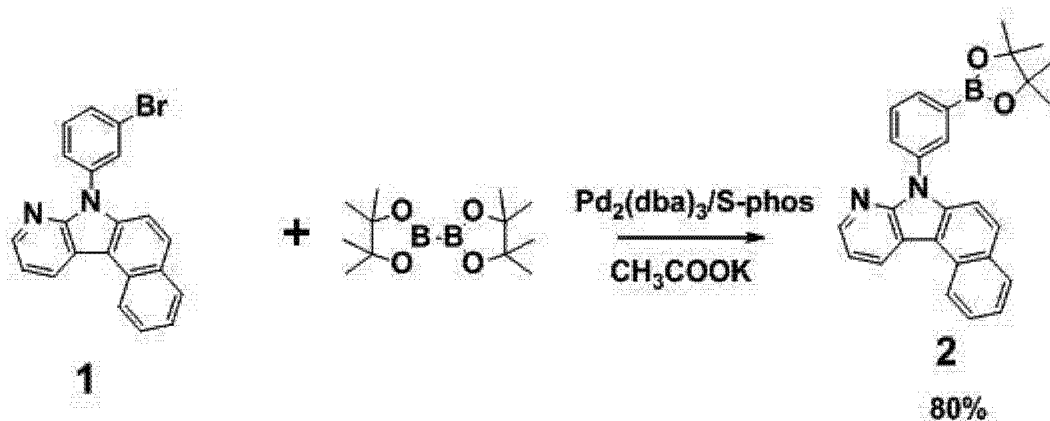
1) 投料比

No.	Compound	Mol. Wt.	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	蔡吡啶吲哚	218	4.00g	4.58*4	1.00	N/A
2	间溴碘苯	282	15.50g	13.74*4	3.00	N/A
3	CuI	190	0.16g	0.21*4	0.10	N/A
4	1,2-二氨基环己烷	114.2	0.64g	1.37*4	0.30	N/A
5	K ₃ PO ₄	212.27	8.00g	9.16*4	2.00	N/A
6	1,4-dioxane	N/A	120mL	N/A	30 (V/V)	N/A

2) 操作过程

在 250ml 的三颈瓶中, 依次加入蔡吡啶吲哚 4g, 间溴碘苯 15.5g, 碘化亚铜 0.16g, 1,2-二氨基环己烷 0.64g, 无水磷酸钾 8g 和溶剂 1,4-二氧六环 120mL, N₂ 置换三次, 升温至回流, 反应过程中不断有固体析出, 反应 16h 后停止。冷却至 30℃, 过滤, 收集滤液, 通过柱色谱分离(二氯甲烷:正己烷=1:1-1:0), 收到目标固体产物 6.2g (90.6%), 其中 3-溴代化合物占 68.9%, 而 3-碘代化合物占 21.7%。M1/z=420, M2/Z=373。

(2) 化合物 2 的合成



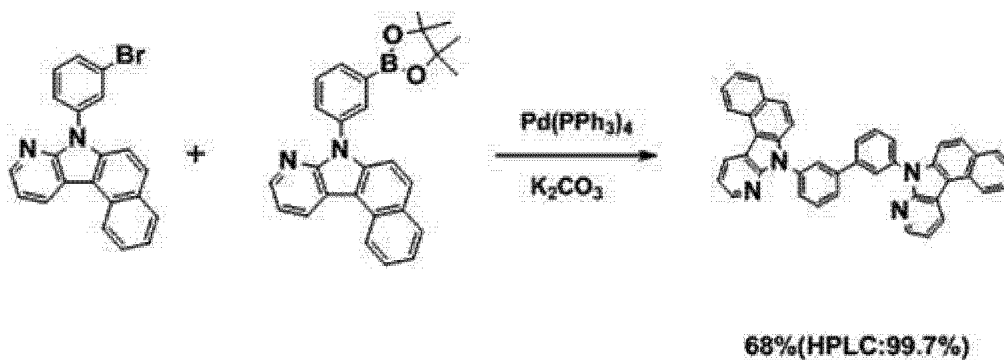
1) 投料比

No.	Compound	Mol. Wt.	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	3-溴萘吡啶吲哚	218	1.00g	2.68	1.00	N/A
2	双(频哪醇合)二硼	254	1.02g	4.02	1.50	N/A
3	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	915.73	0.122g	0.134	0.05	N/A
4	S-phos	410.53	0.16g	0.402	0.15	N/A
5	CH_3COOK	98.1	0.75g	7.7	2.87	N/A
6	1,4-dioxane	N/A	20mL	N/A	20 (V/V)	N/A

2) 操作过程

在 100 ml 的三颈瓶中,依次加入 3- 溴萘吡啶吲哚 1g, 双 (频哪醇合) 二硼 1.02g, CH_3COOK 0.75g, 1,4-dioxane 20 ml 和 S-phos 0.16g, N_2 置换三次, 加入 0.122g 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 并升温至回流, 反应 12h 后停止。冷却至 30℃, 倒入水中, 过滤, 收集滤渣, 收到粗产物 0.96g (80%), 不经提纯直接用于下一步反应。

(3) 化合物 3 的合成



1) 投料比

No.	Compound	Mol. Wt.	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	3-溴萘吡啶	373	0.68g	2.28	1.00	N/A
2	吡啶-3-硼酸酯	420	0.96g	2.28	1.50	N/A
3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	1156	0.13g	0.114	0.05	N/A
4	K_2CO_3	138.21	1.80g	13.68	0.15	N/A
5	甲苯	N/A	15mL	N/A	15 (V/V)	N/A
6	乙醇	N/A	15mL	N/A	15 (V/V)	N/A
7	H_2O	N/A	8mL	N/A	8 (V/V)	N/A

2) 操作过程

在 100 ml 的三颈瓶中,依次加入 3- 溴萘吡啶 0. 68g,吡啶-3- 硼酸酯 0. 96g, K_2CO_3 1. 80g,甲苯 15 ml、乙醇 15 ml 和水 8 ml, N_2 置换三次,加入 0. 13g 的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 并升温至回流,反应 20h 后停止。冷却至室温过滤,收集滤渣,粗产物经甲苯重结晶后得到 0. 72g 白色固体(68%)。

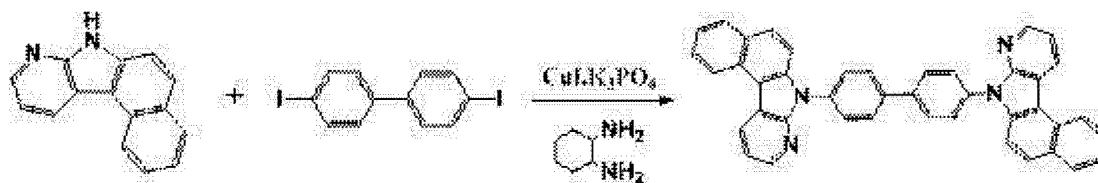
2. 相关数据。

$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$	UV-Abs(nm)	PL (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	纯度
250.3	467	257,330,368	377,396	-6.93	-3.64	3.29	99.7%

[0020] 实施例 2

< 化合物(10) 的合成 >

1. 合成路线



(1) 投料比

No.	Compound	Mol. Wt.	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	蔡吡啶吡啶	218	1.00g	4.58	2.00	N/A
2	4,4'-二碘联苯	282	0.93g	2.29	1.00	N/A
3	CuI	190	0.2g	0.145	0.50	N/A
4	1,2-二氨基环己烷	114.2	0.16g	1.37	0.60	N/A
5	K ₃ PO ₄	212.27	0.972g	4.58	2.00	N/A
6	1,4-dioxane	N/A	30mL	N/A	30 (V/V)	N/A

(2) 操作过程

在 100ml 的三颈瓶中,依次加入蔡吡啶吡啶 1g, 4, 4'-二碘联苯 0.93g, 碘化亚铜 0.2g, 1, 2-二氨基环己烷 0.16g, 无水磷酸钾 0.972g 和溶剂 1, 4-二氧六环 30ml, N₂ 置换三次, 升温至回流, 反应过程中不断有固体析出, 反应 16h 后停止。冷却至 30℃, 过滤, 收集滤渣, 大量蒸馏水洗涤滤渣除去钾盐, 50mL 二氯甲烷分别热洗涤滤渣两次, 得到白色固体 0.78g (58%)。

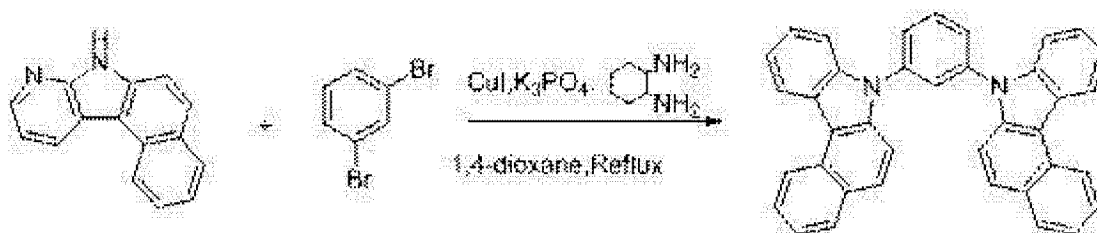
2. 相关数据。

T _m (°C)	T _d (°C)	UV-Abs(nm)	PL(nm)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E _g (eV)	纯度
475	470	258,315,368	382,401	-6.68	-3.43	3.24	96%

[0021] 实施例 3

< 化合物(15)的合成 >

1. 合成路线



(1) 投料比

No.	Compound	Mol.Wt	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	萘吡啶吡啶	218	1.00g	4.58	1.00	N/A
2	间二溴苯	236	3.24g	13.74	3.00	N/A
3	CuI	190	0.04g	0.21	0.10	N/A
4	1,2-二氨基环己烷	114.2	0.16g	1.37	0.30	N/A
5	K ₃ PO ₄	212.27	1.94g	9.16	2.00	N/A
6	1,4-dioxane	N/A	30mL	N/A	30 (V/V)	N/A

(2) 操作过程

在 100ml 的三颈瓶中,依次加入萘吡啶吡啶 1g, 间二溴苯 3.24g, 碘化亚铜 0.04g, 1,2-二氨基环己烷 0.16g, 无水磷酸钾 1.94g 和溶剂 1,4-二氧六环 30ml, N₂ 置换三次, 升温至回流, 反应过程中不断有固体析出, 反应 16h 后停止。冷却至室温, 过滤, 得到的固体通过柱色谱分离(EA:正己烷=1:1) 分别收到目标白色固体产物 0.35g (20%) 和 4-溴苯基萘吡啶吡啶化合物 1g (58.5%)。M₁/z=510, M₂/Z=373。

2. 相关数据。

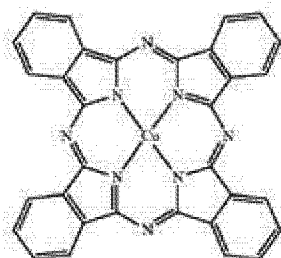
T _m (°C)	T _d (°C)	UV-Abs (nm)	PL (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)	纯度
299	463.62	253,422,367	378,395	-6.72	-3.44	3.28	99.7%

[0022] 实施例 4

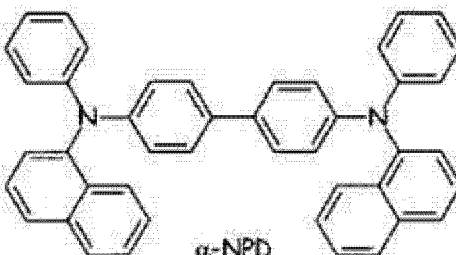
<OLED 器件制备>

ITO 玻璃(14 Ω/□) 经洗涤液、去离子水, 丙酮超声清洗后以异丙醇清洗, 最后于 80°C 下烘干 30 分钟, 基片再在 UV- 臭氧等离子体处理 30 分钟; 在高真空下, 厚度为 100 Å 的空穴注入材料 HIL CuPc 蒸镀在 ITO 表面。之后, 400 Å 的 NPB 蒸镀在 CuPc 上作为 HTL。作为发光层 EML 是由本发明化合物作为本体材料 (器件 a ~ e), 或由 CBP 作为本体材料 (器件 f), 采用共蒸发掺入发光材料 (8% 重量), 总厚度 300 Å。之后, 50Å BA1q 作为阻挡层 BL, 450 Å 厚度 Alq₃ 作为电子传输层 ETL。10 Å LiF 作为电子注入层 EIL, 之后 1000 Å 铝覆盖在 EIL 上做为封装及镜面反光面。最后 OLED 由玻璃盖加入吸潮剂, 用环氧胶封装后进行测试。

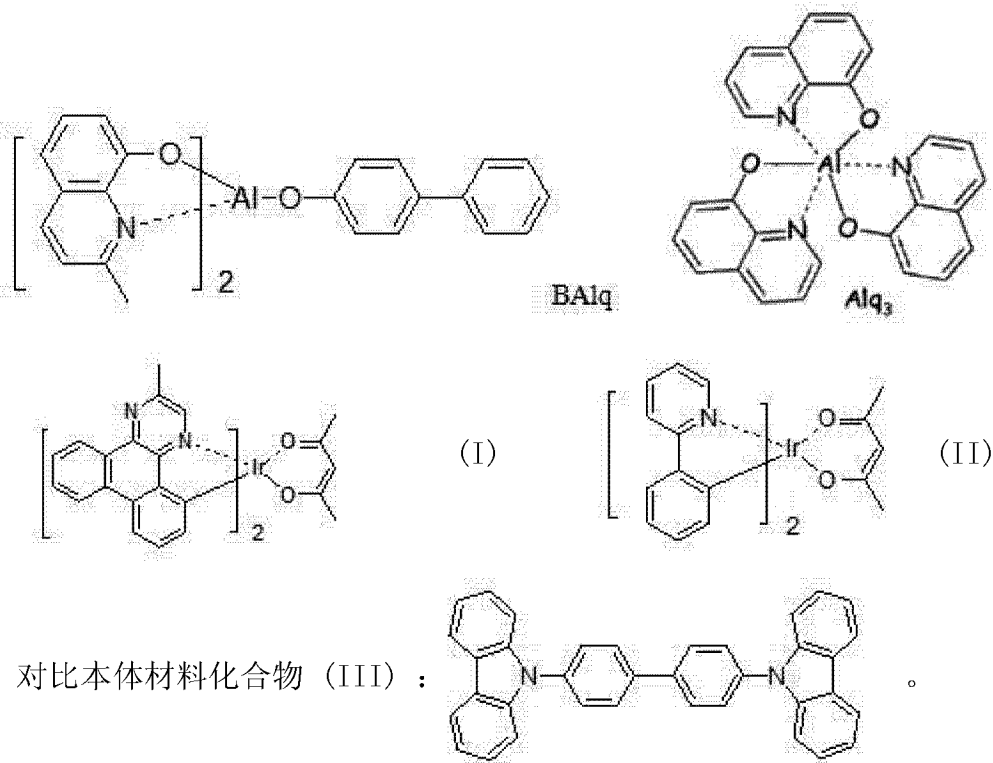
OLED 器件中所用的材料结构为:



CuPc



α-NPD



[0023] 表 1：OLED 器件结构。

	HIL	HTL	EML	Dopin g (wt%)	BL	ETL
1	CuPc 60A	NPB 300 A	(9): II	10%	N/A	Alq ₃ 500
2	CuPc 60A	NPB 300 A	(9): II	10%	(9) 50A	Alq ₃ 450
3 (对比)	CuPc 60A	NPB 300 A	CBP-II	10%	CBP 50A	Alq ₃ 500
4	CuPc 60A	NPB 300 A	10: I	10%	N/A	Alq ₃ 500
5	CuPc 60A	NPB 300 A	10: I	10%	(10) 50A	Alq ₃ 450
6 (对比)	CuPc 60A	NPB 300 A	BAAlq: I	10%	BAAlq 50	Alq ₃ 500

[0024] 表 2：OLED 器件性能。

器件	EL nm	色标 x	色标 y	电压 V (1000nits)	LE Cd/A (1000nits)	EQE % 1000nits	LT80% 小 时 40mA/cm ²
1	521	0.33	0.63	5.6	62.2	17.1	350
2	521	0.33	0.63	5.7	65.5	18.0	370
3	521	0.31	0.63	6.1	61.1	17.3	187
4	618	0.65	0.34	8.2	17.6	17.8	280
5	618	0.66	0.33	7.2	20.3	19.7	370
6	618	0.66	0.32	7.8	18.6	18.0	230

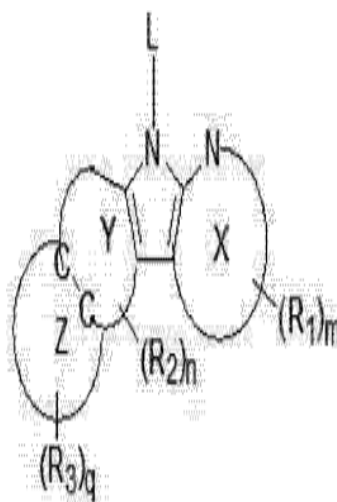


图 1

专利名称(译)	一种双极性本体材料		
公开(公告)号	CN103682169A	公开(公告)日	2014-03-26
申请号	CN201310699039.2	申请日	2013-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
[标]发明人	李晓常 洪海兵		
发明人	李晓常 洪海兵		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 C07D471/04 C07D519/00 C07F7/10 C07F9/6561		
CPC分类号	C07D471/04 C07D519/00 C07F7/0812 C07F7/10 C07F9/6561 H01L51/0035 H01L51/5012		
其他公开文献	CN103682169B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光二极管，其特征是所述的有机发光二极管由一个阴极，一个阳极以及阴极与阳极间的有机半导体层构成，所述的有机半导体发光层中含有一有机半导体化合物结构式为：，其特征是所述的有机半导体由一吸电性带氮原子的5~6元芳杂环X，一含有至少2个碳原子的5~6元芳环或芳杂环Y，一与Y环融合的5~6元芳环或芳杂环Z，一融合连接吸电性X环与供电性融合Y~Z环的吡咯环，其中吡咯环氮原子上还联有拓展pi共轭的取代基、或是扩大分子量的连接基L。使用所述的有机半导体作为发光层应用，可提高发光效率，延长器件工作寿命。



,其特征是所述的有