



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103682169 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201310699039.2

C07F 9/6561(2006.01)

(22)申请日 2013.12.19

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103682169 A

JP 特开2013-58560 A,2013.03.28,

JP 特开2013-58560 A,2013.03.28,

CN 1701642 A,2005.11.23,

(43)申请公布日 2014.03.26

JP 特开2009-224763 A,2009.10.01,

JP 特开2006-93279 A,2006.04.06,

(73)专利权人 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)

审查员 吴朦朦

(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)

C07D 519/00(2006.01)

C07F 7/10(2006.01)

权利要求书5页 说明书17页 附图1页

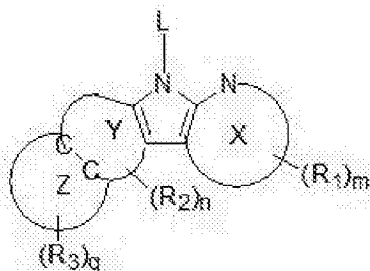
(54)发明名称

长器件工作寿命。

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

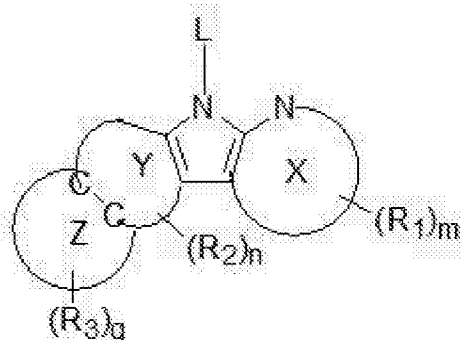


1. 一种有机发光二极管,其特征是所述有机发光二极管由如下部分组成:

(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L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;m, n, q为X、Y、Z 环上允许的一到多个取代基数;

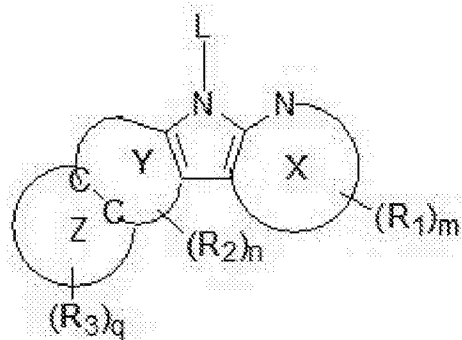
其特征在于所述的双极性有机半导体化合物具有能带3.4~2.4 eV。

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所述的双极性有机半导体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,其中所述的双极性有机半导体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%;所述的有机半导体发光层厚度为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所述的双极性有机半导体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,其中所述的双极性有机半导体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%;所述的有机半导体发光层厚度为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发光层包含有二、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所述的双极性有机半导体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,其中所述的双极性有机半导体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%;所述的二、三发光层中各发光层的厚度为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:



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；

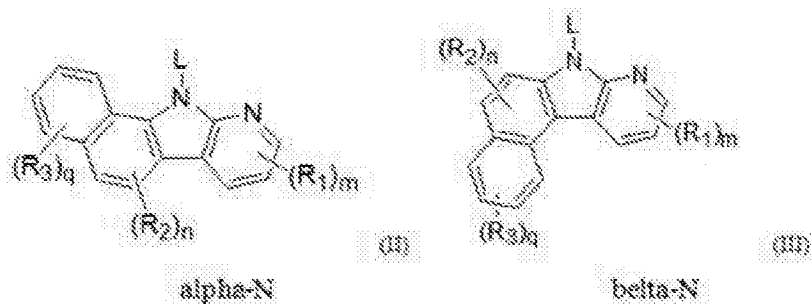
Z 为含有至少2个碳原子的5~6 元芳环或芳杂环,并通过所述的2 个碳原子与Y环融合构成供电性融合芳环；

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L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;

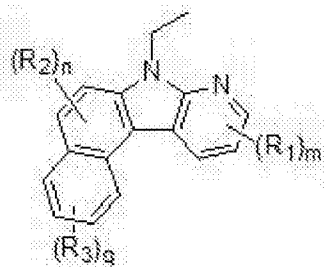
$R_1 \sim R_3$ 分别为H,D, F, Cl, OH, OR, SR, $-NR_2$, CN, CO_2R , COR,碳原子数为1~12的烷基,氟代烷基,芳烷基,杂环烷基,一芳杂环或一芳环;m, n, q为X、Y、Z 环上允许的一到多个取代基数;

其特征在于所述的双极性有机半导体化合物具有能带3.4~2.4 eV。

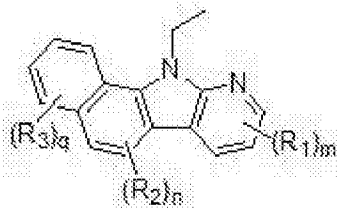
6. 根据权利要求5所述的双极性半导体化合物,其特征在于所述的双极性有机半导体化合物为下列结构中的任意一种:



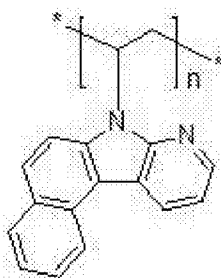
7. 根据权利要求5所述的双极性半导体化合物,其特征在于所述的双极性有机半导体化合物结构中L为烷基,化合物为下列结构式中的任意一种:



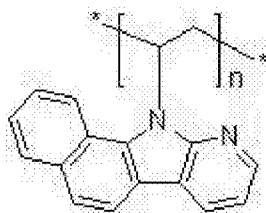
(1)



(2)

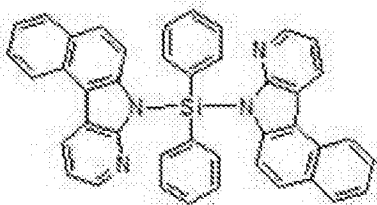


(3)

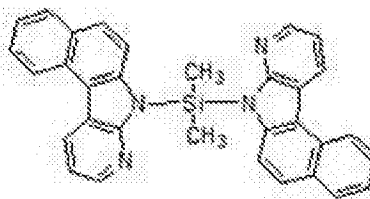


(4)

8. 根据权利要求5所述的双极性半导体化合物,其特征在于所述的双极性有机半导体化合物结构中L为硅烷基,化合物为下列结构式中的任意一种:

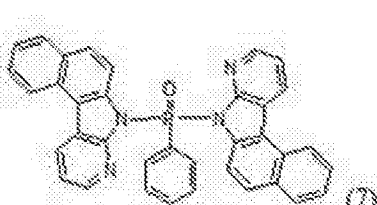


(5)

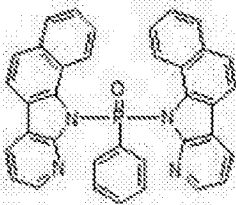


(6)

9. 根据权利要求5所述的双极性半导体化合物,其特征在于所述的双极性有机半导体化合物结构中L为磷烷基,化合物为下列结构式中的任意一种:

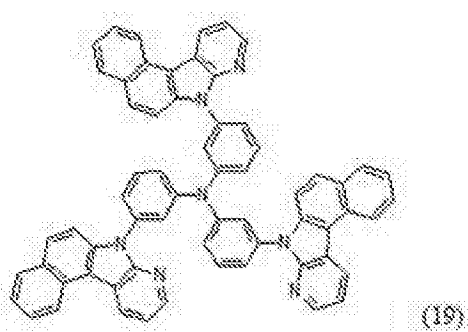
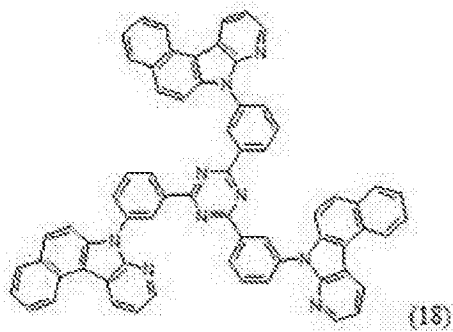
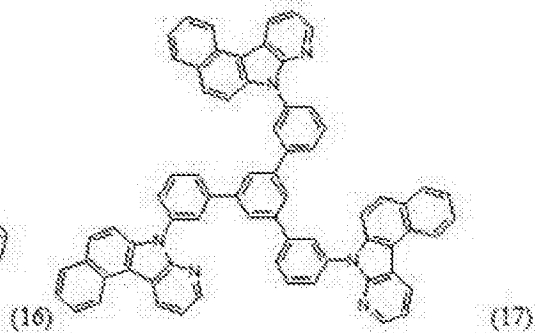
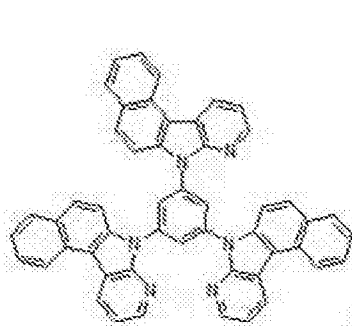
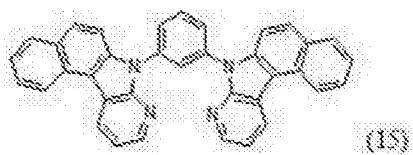
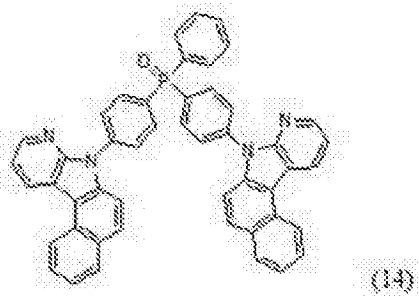
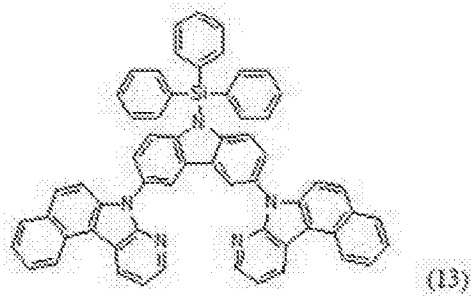
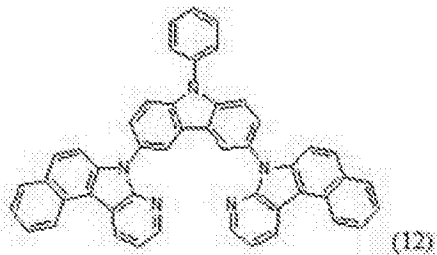
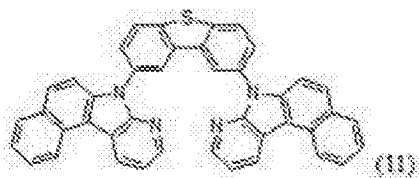
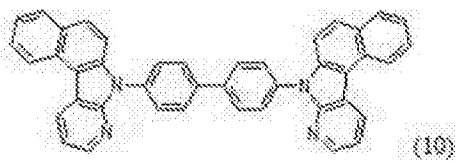
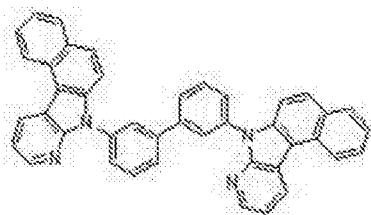


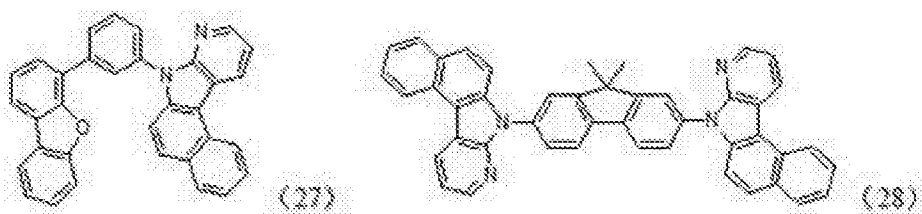
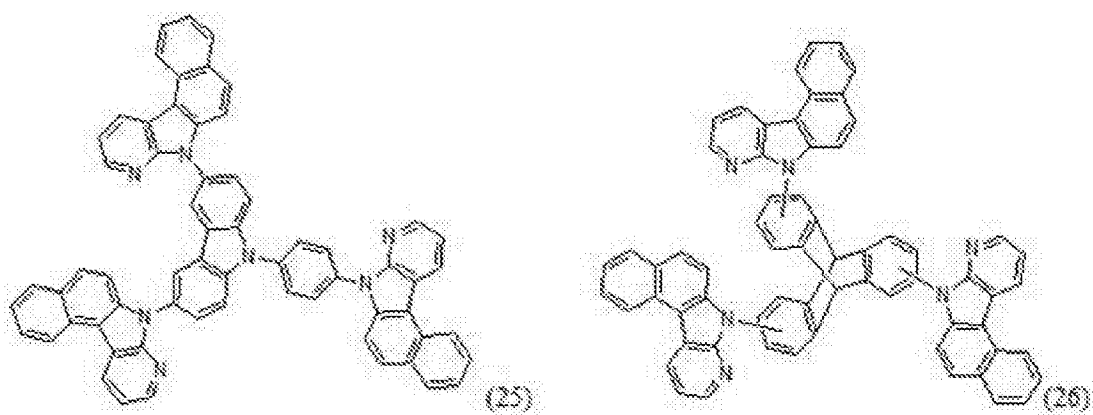
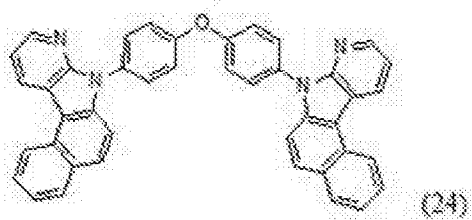
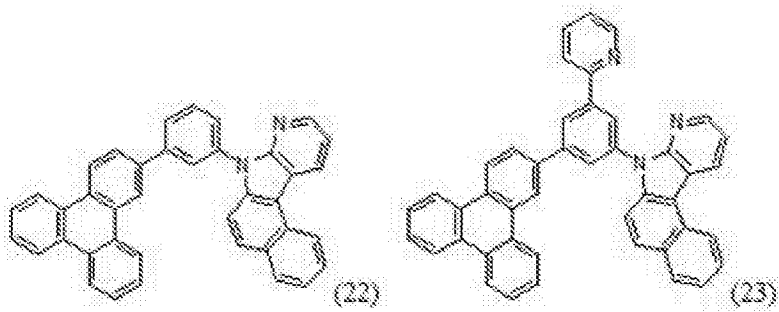
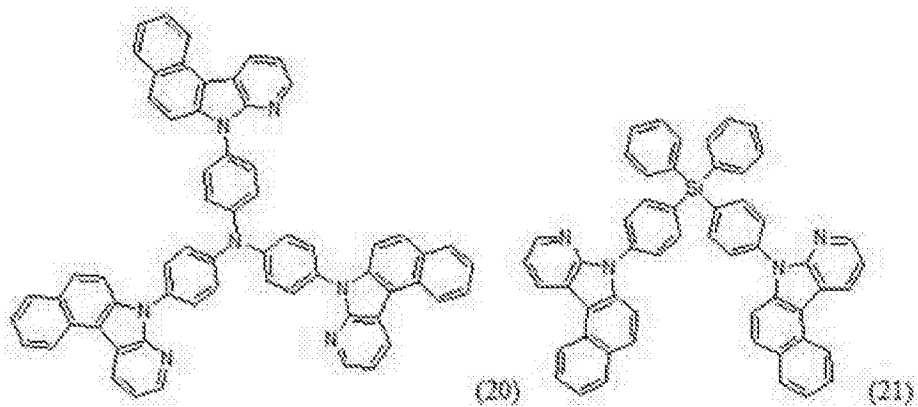
(7)



(8)

10. 根据权利要求5所述的双极性半导体化合物,其特征在于所述的双极性有机半导体化合物结构中L为芳基或融合芳杂环取代,化合物为下列结构式中的任意一种:





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

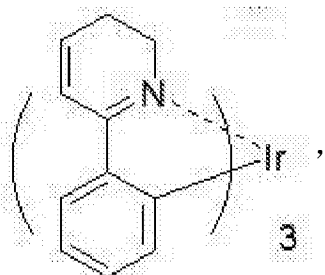
[0002] 有机半导体材料属于新型光电材料，其大规模研究起源于1977年由白川英树，A. Heeger及A. McDiarmid共同发现了导电率可达铜水平的掺杂聚乙炔。随后，1987年Kodak公司的C. Tang等发明了有机小分子发光二极管(OLED)，和1990年剑桥大学的R. Friend及A. Holmes发明了聚合物发光二极管P-OLED，以及1998年S. Forrest与M. Thomson发明了效率更高的有机磷光发光二极管PHOLED。由于有机半导体材料具有结构易调可获得品种多样，能带可调，甚至如塑料薄膜加工一样的低成本好处，加上有机半导体在导电薄膜，静电复印，光伏太阳能电池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

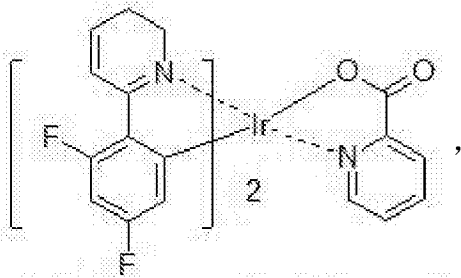
[0005] 已有不少报道的重金属有机配合体络合物，受重金属的影响而增强了自旋轨道作用，使得本应较弱的磷光变得很强而呈现优良磷光发射。例如发绿光的三(苯基吡啶)依(III)配合络合物，简称为Ir(PPY)₃，具有结构式为：

[0006]



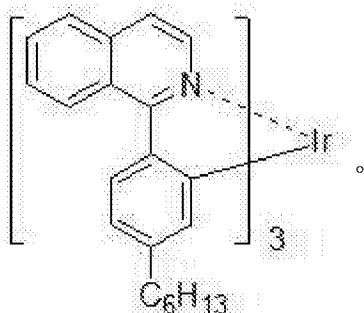
[0007] 发射蓝光的FirPic具有如下结构式:

[0008]



[0009] 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:

[0010]

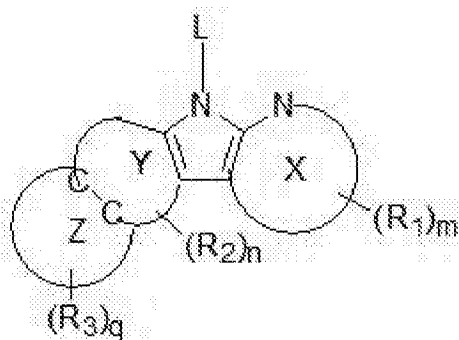


[0011] 发光层一般是由少量的发光材料掺入一具有更高能级的半导体本体材料(或主体材料)中组成。近年来研究表明,对于同一种发光材料或一种颜色发光器件,本体材料的不同会导致不同的器件发光效率与工作寿命。因此,开发新型本体材料一直是影响有机发光二极管实际应用的重要课题。为便于空穴、电子的注入,理想的本体材料应具备平衡的空穴与电子注入和传输能力。为达到此目的,有不少改进的本体材料见报。V. Adamocich (US 2006/0280965) 披露了咔唑与三亚苯连接的本体材料。C. Adachi (WO 2012/114745) 披露了采用吡啶与三亚苯连接的双极性本体材料。A. Dyatkin (US 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

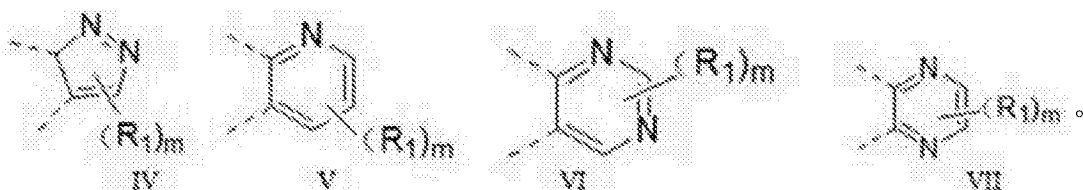
[0012] 本发明提供一种双极性有机半导体化合物作为本体材料,其特征是采用吡咯同时融合吸电性含氮原子环和供电性双融合环作为新型双极性构造单元,所述的有机半导体化合物具有能带隙3.4~2.2eV,并具有如下分子通式:

[0013]



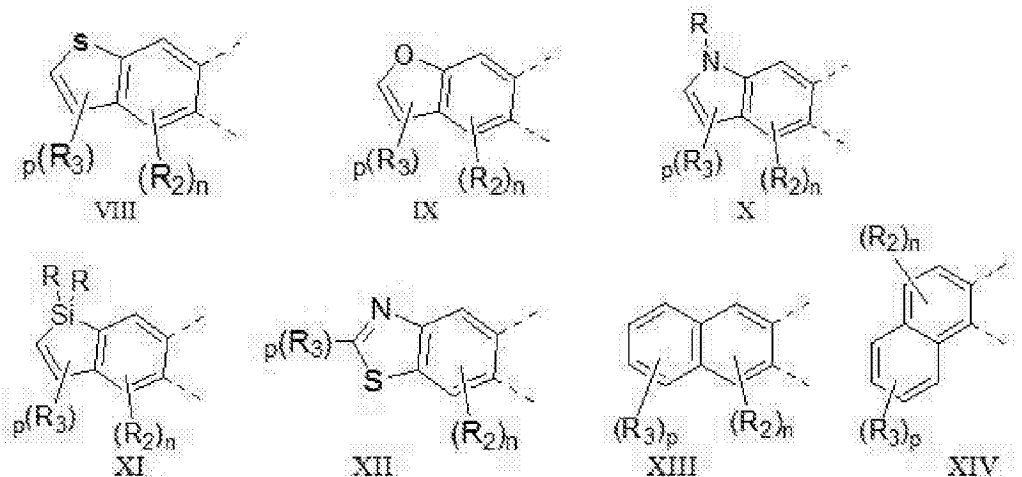
[0014] 其中X为一吸电性带氮原子的5-6 元芳杂环,吸电性带氮原子的5-6 元芳杂环X可为:

[0015]



[0016] Y为含有至少2个碳原子的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Y~Z 可为:

[0017]

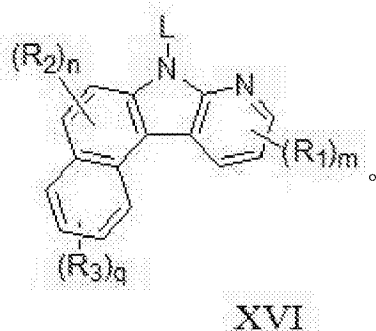
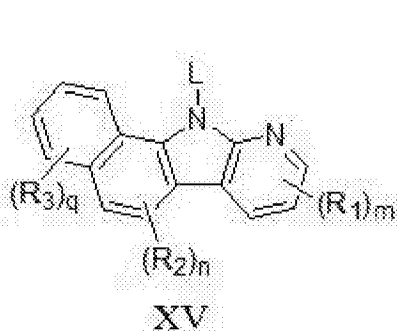


[0018] R1~3 分别为H, D, F, Cl, OH, OR, SR, -NR₂, CN, CO₂R, COR,碳原子数为1~12的烷基,氟代烷基,芳烷基,杂环烷基,一芳杂环或一芳环;m, n, q为X、Y、Z 环上允许的一到多个取代基数;其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基。

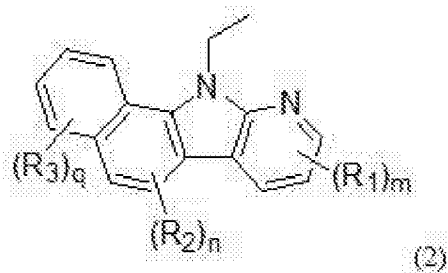
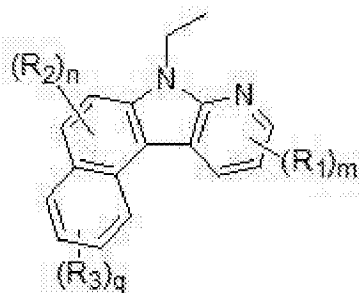
[0019] L为连接X 环与Y、Z融合环的吡咯氮原子上的取代基,可选为:一甲基或取代甲基;一乙基或取代乙基;一聚乙烯基;一芳环或取代芳环;一芳杂环或取代芳杂环;一融合芳环或取代融合芳环;一融合芳杂环或取代融合芳杂环;一硅原子连接基;一磷原子连接基。

[0020] 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:

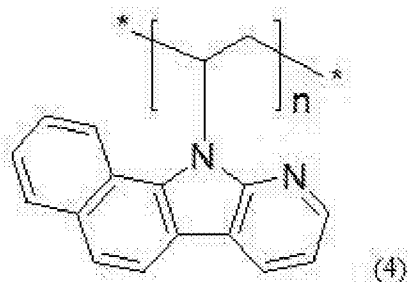
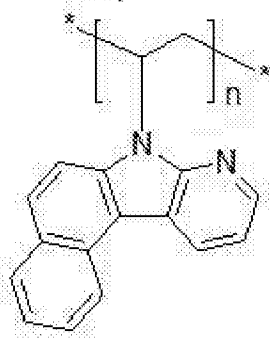
[0021]



[0022] 根据通式XV 和 XVI 所示的结构,在一实例中L可选为烷基, 优选结构例为:

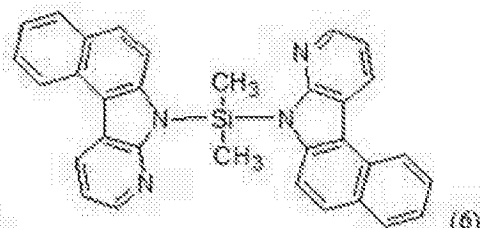
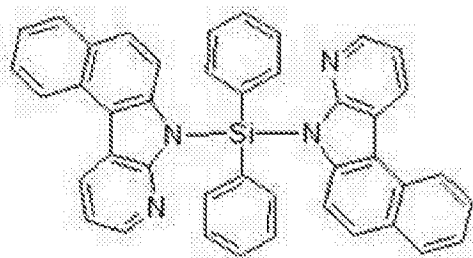


[0023]



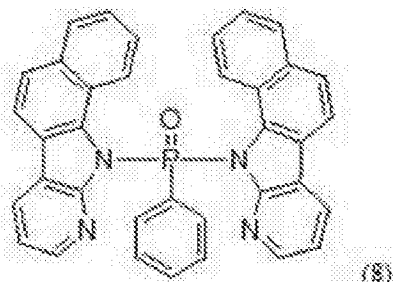
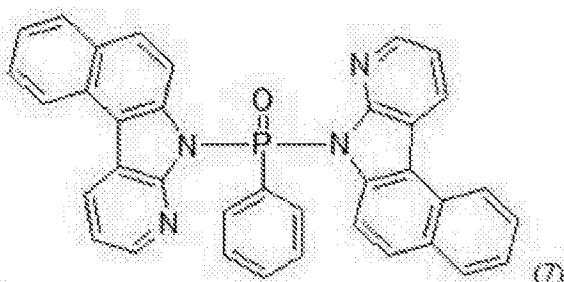
[0024] 根据通式XV 和 XVI 所示的结构,在另一实例中L可选为硅烷基基, 优选结构例为:

[0025]

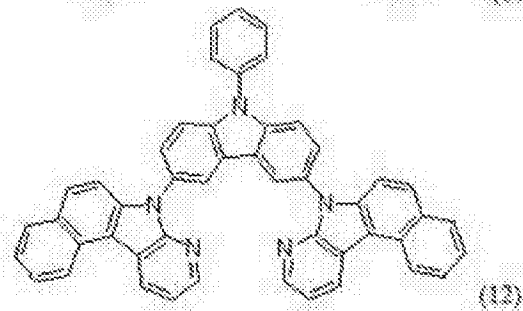
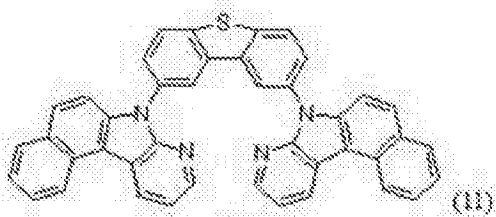
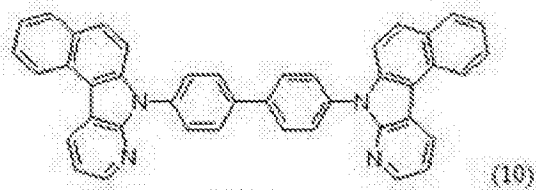
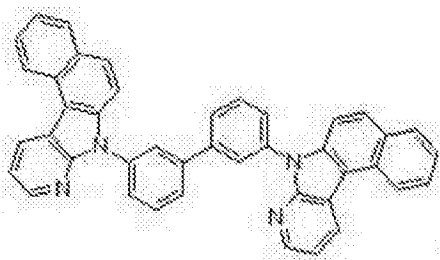


[0026] 根据通式XV 和 XVI 所示的结构,在又一实例中L可选为磷烷基, 优选结构为:

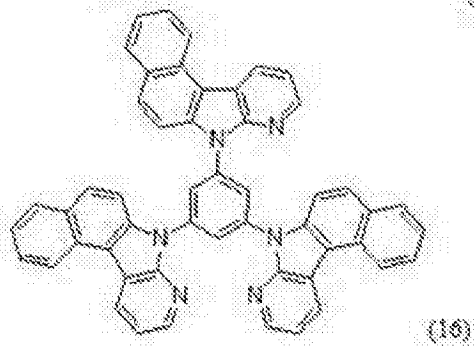
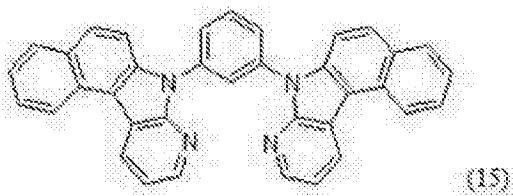
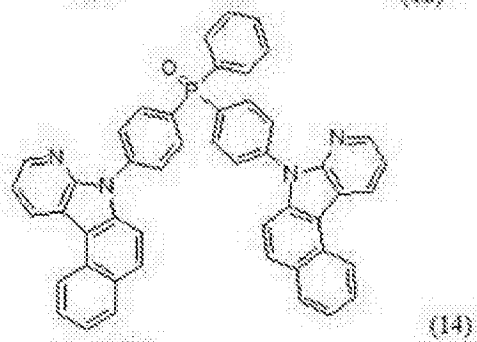
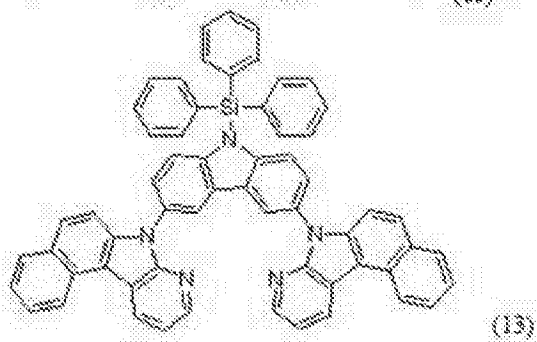
[0027]

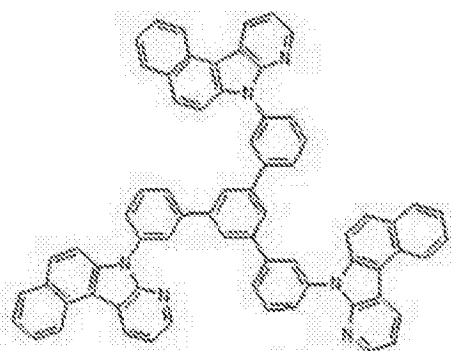


[0028] 根据通式XV 和 XVI 所示的结构,在一实例中L为芳基或融合芳杂环取代, 优选结构为:

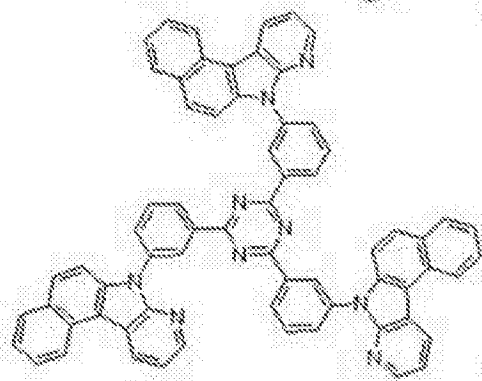


[0029]

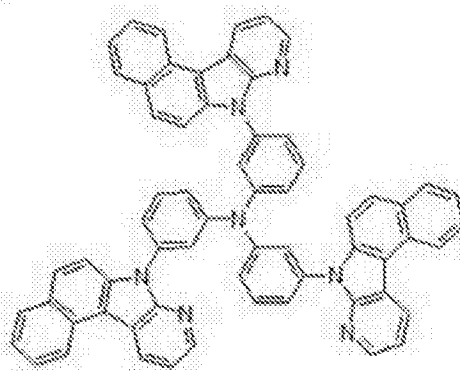




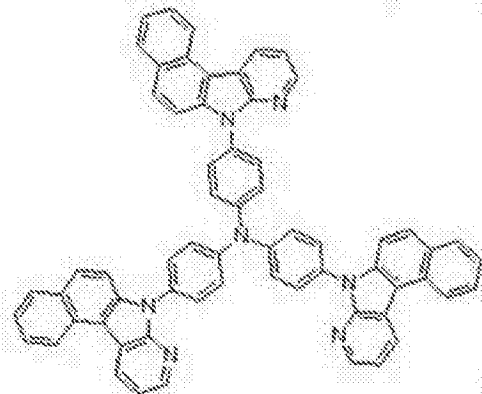
(17)



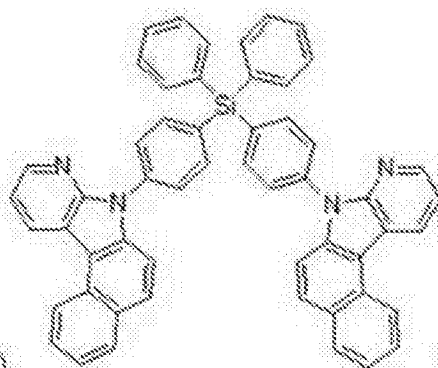
(18)



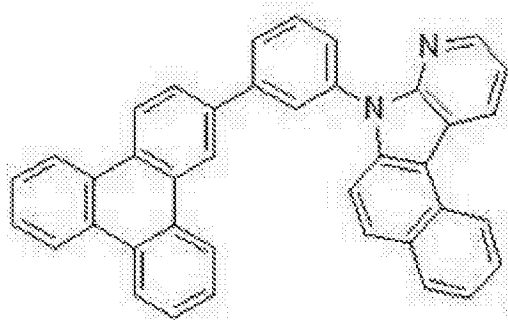
(19)



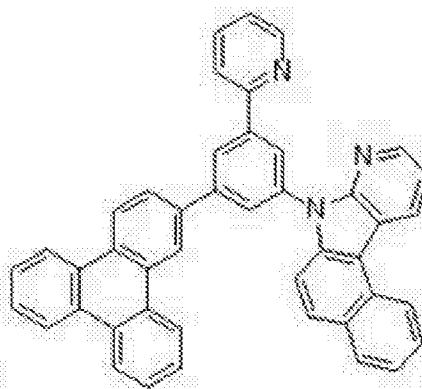
(20)



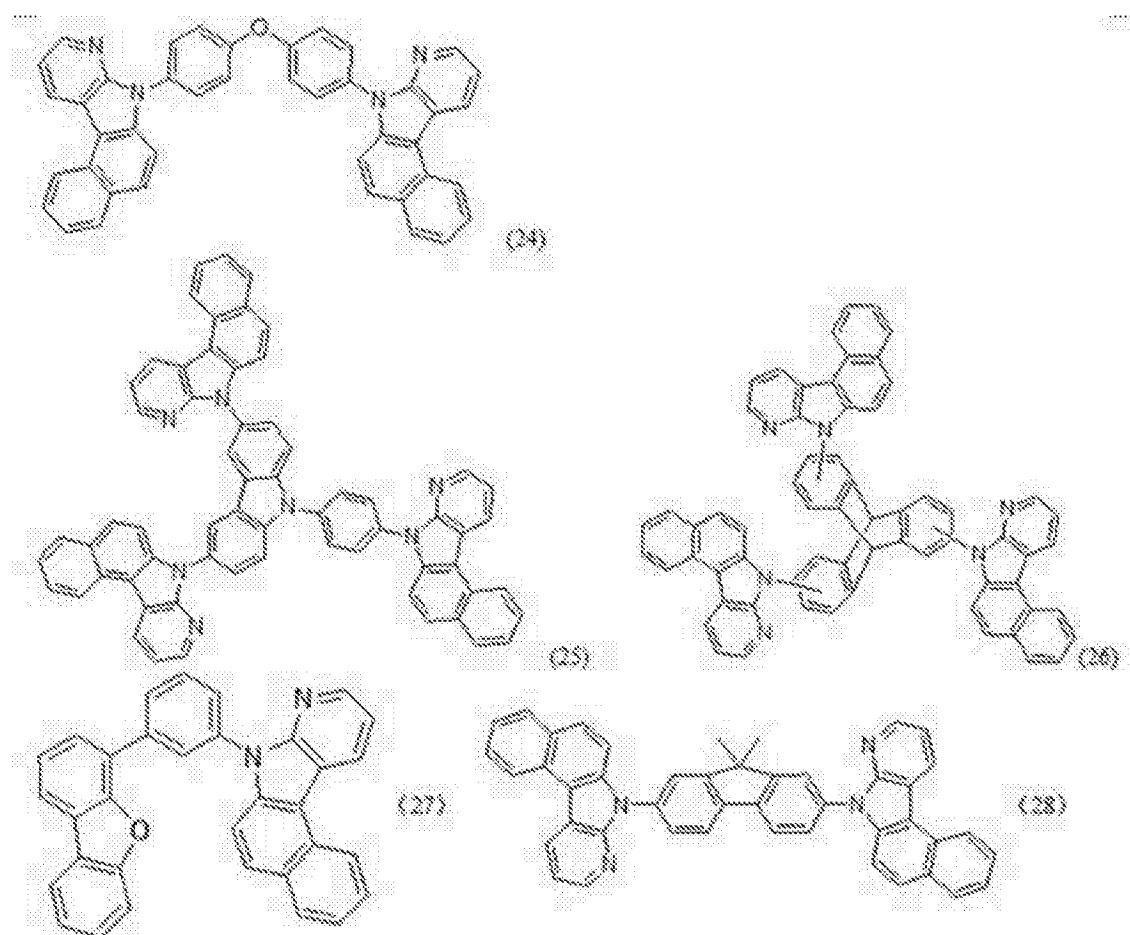
(21)



(22)



(23)

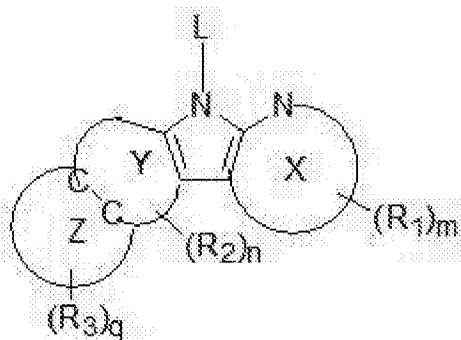


[0030] 根据权利要求的范围,上述实例化合物 9~28 化合物可单个或多个取代,取代基可选为:H, D, F, Cl, OH, OR, SR, -NR₂, CN, CO₂R, COR,碳原子数为1~12的烷基、氟代烷基,芳烷基,杂环烷基,一芳杂环或一芳环,其中芳环或芳杂环可选地为取代一个或多个取代基。

[0031] 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。

[0032] 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:

[0033]



分子式1

[0034] X为一吸电性带氮原子的5~6 元芳杂环；

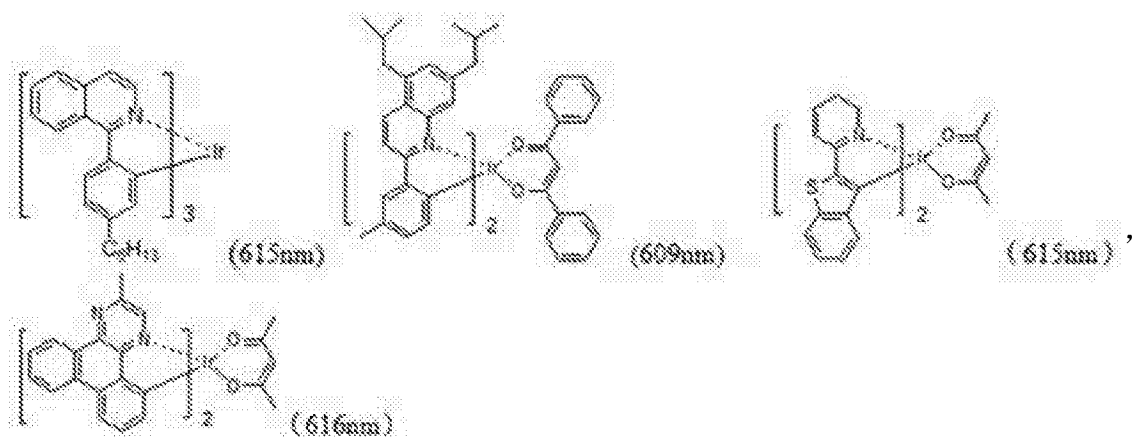
[0035] Y为含有至少2个碳原子的6 元芳环或芳杂环；

[0036] 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；

[0037] $R_1 \sim R_3$ 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。

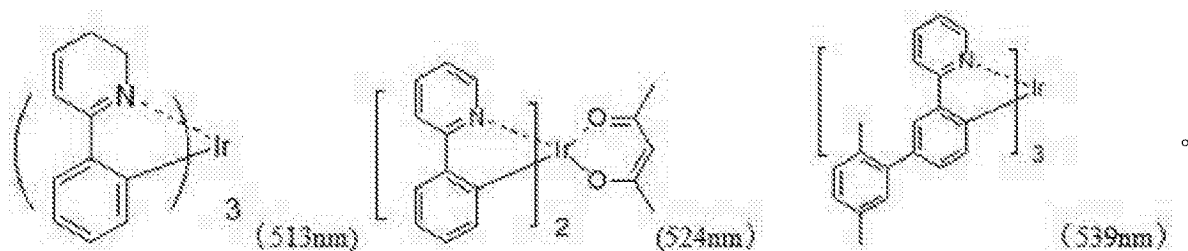
[0038] 本发明的发光器件的发光层中含有所述的本体材料，与一发光材料通过共蒸发或溶液涂敷法形成发光层，其厚度为5~50 纳米。在一种情况下，发光材料为红色，具体可以是：

[0039]

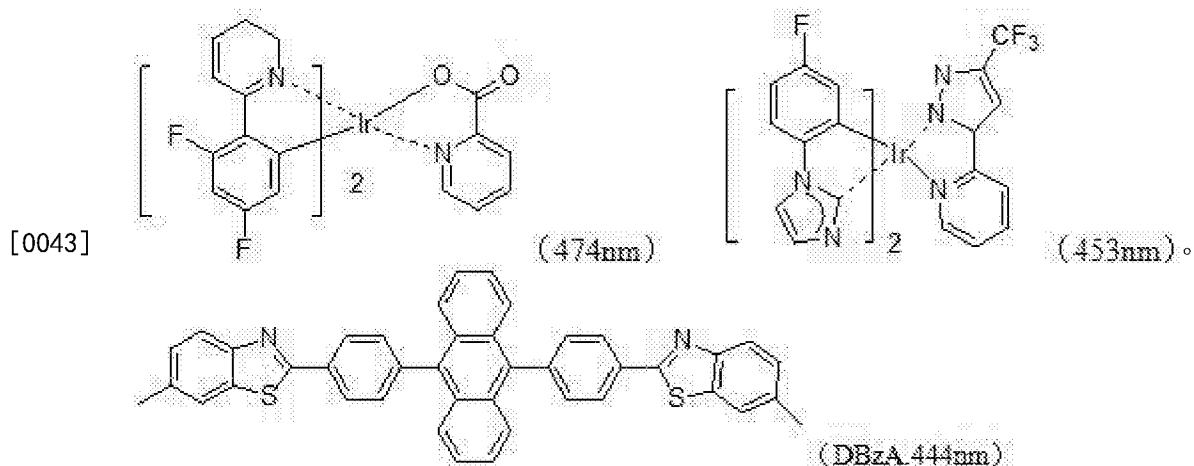


[0040] 在另一种情况下，发光材料为绿色：

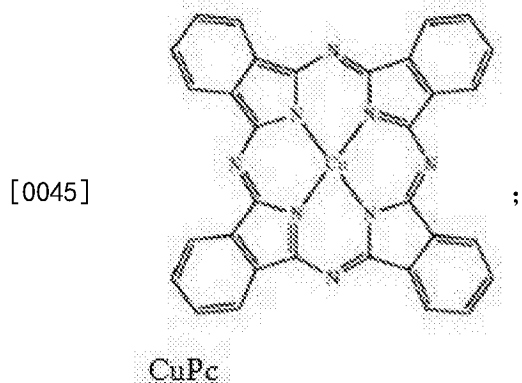
[0041]



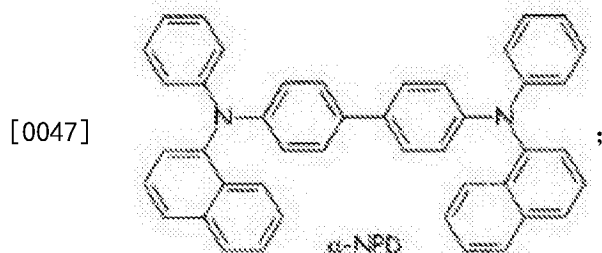
[0042] 在又一种情况下,发光材料为蓝色:



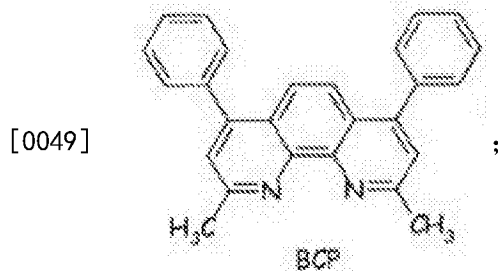
[0044] 为达到优良的器件性能,一个发达的有机发光二极管还会包括多种其它有机半导体材料层,图1为一说明性器件结构。在阳极上,可任选一空穴注入层HIL,如酞菁(CuPc)或其他含芳氨的化合物 (Appl.Phys.Lett., 69, 2160(1996),



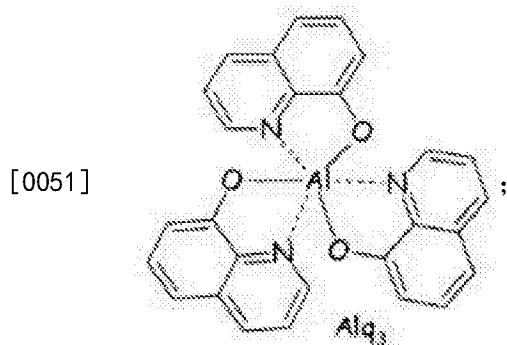
[0046] 同样地,在空穴注入层与发射层EML之间,还可选择一空穴传输层HTL,如使用4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯氨基]联苯(α -NPD),



[0048] 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:



[0050] 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:



[0052] 电子注入层EIL通常是功函较低的金属锂,或其化合物如LiF,8-羟基锂(Liq)等。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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

[0056] 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

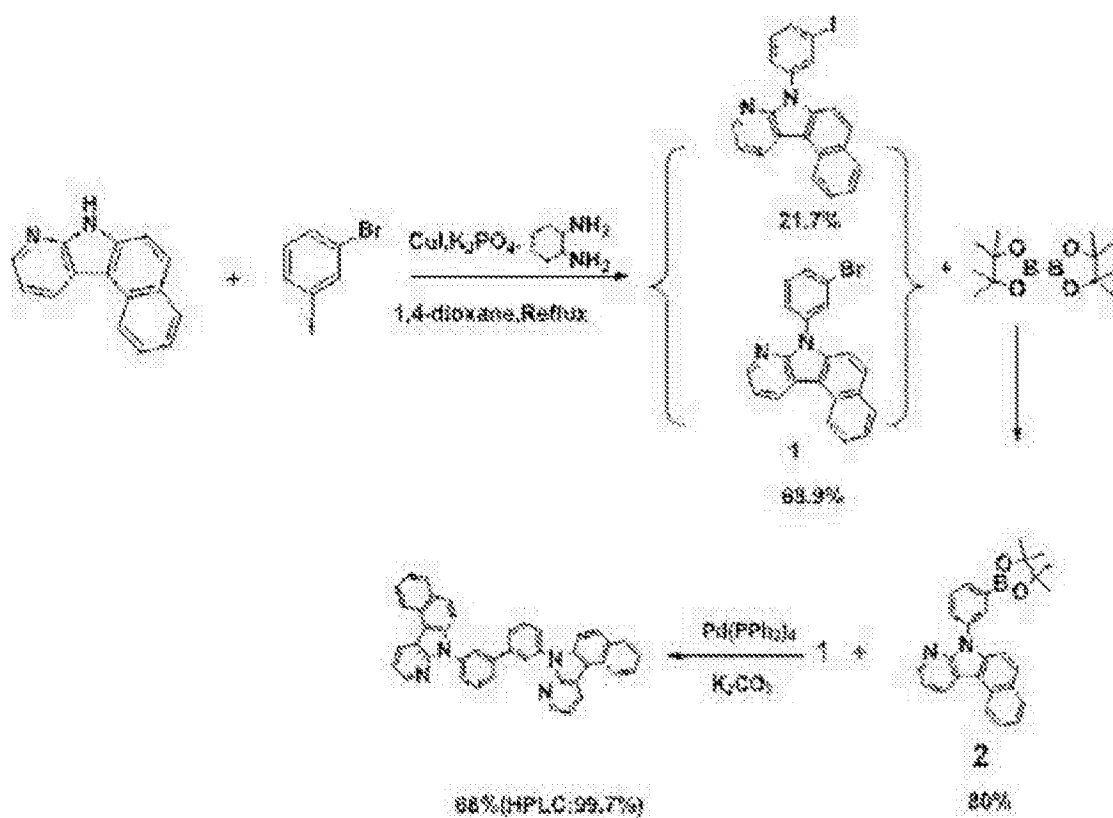
[0057] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合实施例子对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广。因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0058] 实施例1

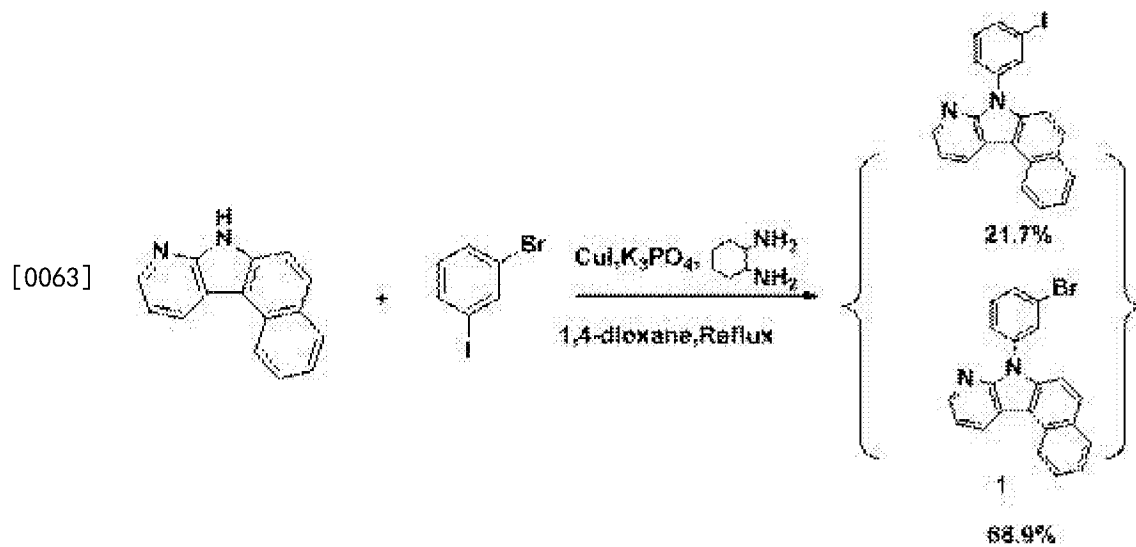
[0059] <化合物(9)的合成>

[0060] 1.合成路线

[0061]



[0062] (1) 化合物1的合成



[0064] 1) 投料比

[0065]

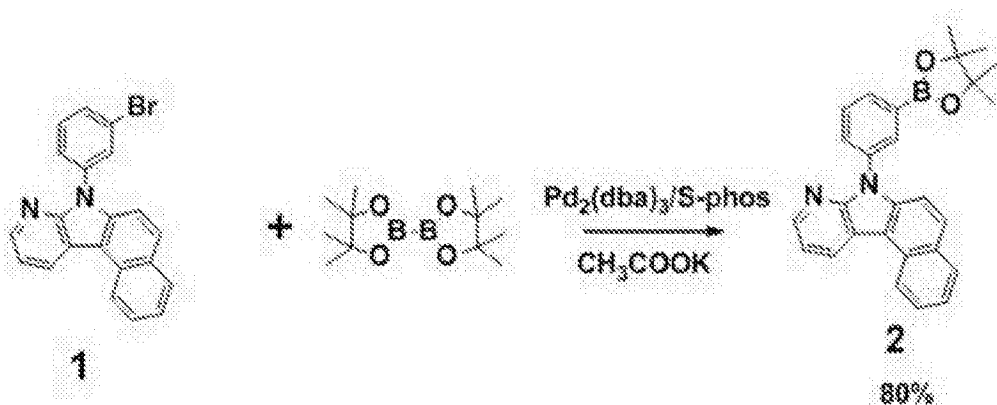
No.	Compound	Mol Wt.	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	蔡吡啶咪唑	218	4.00g	4.58*4	1.00	N/A
2	间溴碘苯	282	15.50g	13.74*4	3.00	N/A
3	CuI	190	0.16g	0.21*4	0.10	N/A
4	1,2-二氨基环己烷	114.2	0.64g	1.37*4	0.30	N/A
5	K ₃ PO ₄	212.27	8.00g	9.16*4	2.00	N/A
6	1,4-dioxane	N/A	120mL	N/A	30 (V/V)	N/A

[0066] 2)操作过程

[0067] 在250ml的三颈瓶中,依次加入蔡吡啶咪唑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。

[0068] (2) 化合物2的合成

[0069]



[0070] 1)投料比

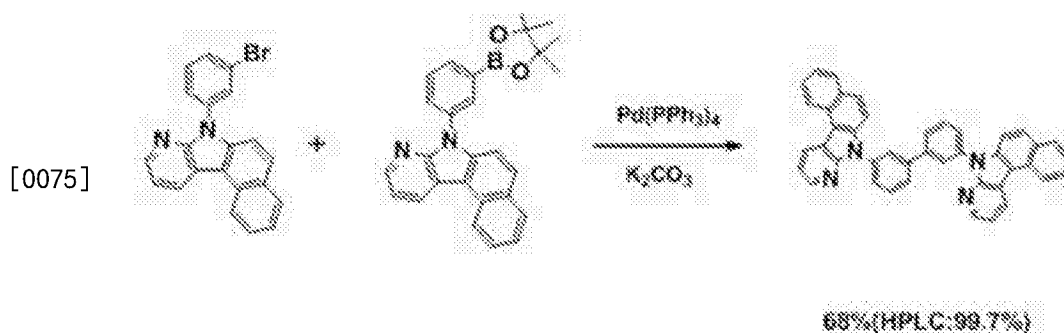
[0071]

No.	Compound	Mol. Wt.	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	3-溴萘吡啶啉	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

[0072] 2) 操作过程

[0073] 在100 ml的三颈瓶中,依次加入3-溴萘吡啶啉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。

[0074] (3)化合物3的合成



[0076] 1)投料比

[0077]

No.	Compound	Mol. Wt.	Amount	Mmol	Equiv	Sources
1	3-溴萘吡啶啉	373	0.68g	2.28	1.00	N/A
2	吡啶啉-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

[0078] 2)操作过程

[0079] 在100 ml的三颈瓶中,依次加入3-溴萘吡啶0.68g,吡啶-3-硼哪酯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 $Pd(PPh_3)_4$ 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%)。

[0080] 2. 相关数据

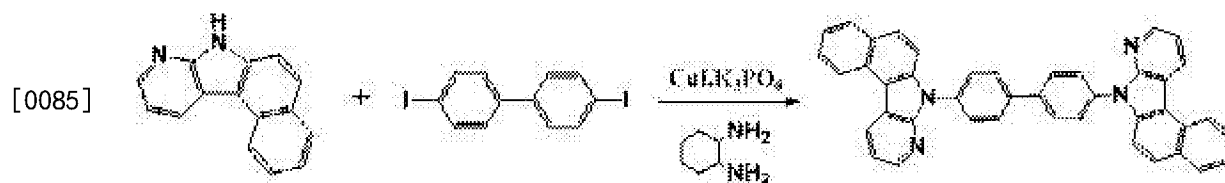
[0081]

$T_m(^{\circ}C)$	$T_g(^{\circ}C)$	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%

[0082] 实施例2

[0083] <化合物(10)的合成>

[0084] 1. 合成路线



[0086] (1)投料比

[0087]

No.	Compound	Mol Wt.	Amount	mmol	Equiv	Sources
1	萘吡啶	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_3PO_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

[0088] (2)操作过程

[0089] 在100ml的三颈瓶中,依次加入萘吡啶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, N_2 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%)。

[0090] 2. 相关数据

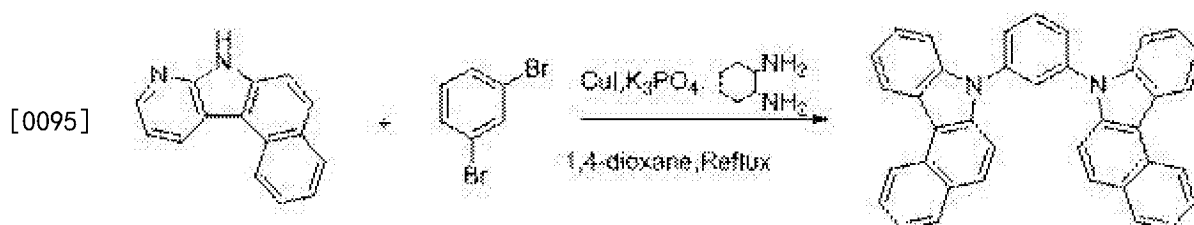
[0091]

$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$	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%

[0092] 实施例3

[0093] <化合物(15)的合成>

[0094] 1. 合成路线



[0096] (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	NA
2	间二溴苯	236	3.24g	13.74	3.00	NA
3	CuI	190	0.04g	0.21	0.10	NA
4	1,2-二氨基环己烷	114.2	0.16g	1.37	0.30	NA
5	K_3PO_4	212.27	1.94g	9.16	2.00	NA
6	1,4-dioxane	N/A	30mL	N/A	30 (V/V)	NA

[0098] (2)操作过程

[0099] 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。

[0100] 2. 相关数据

[0101]

$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$	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%

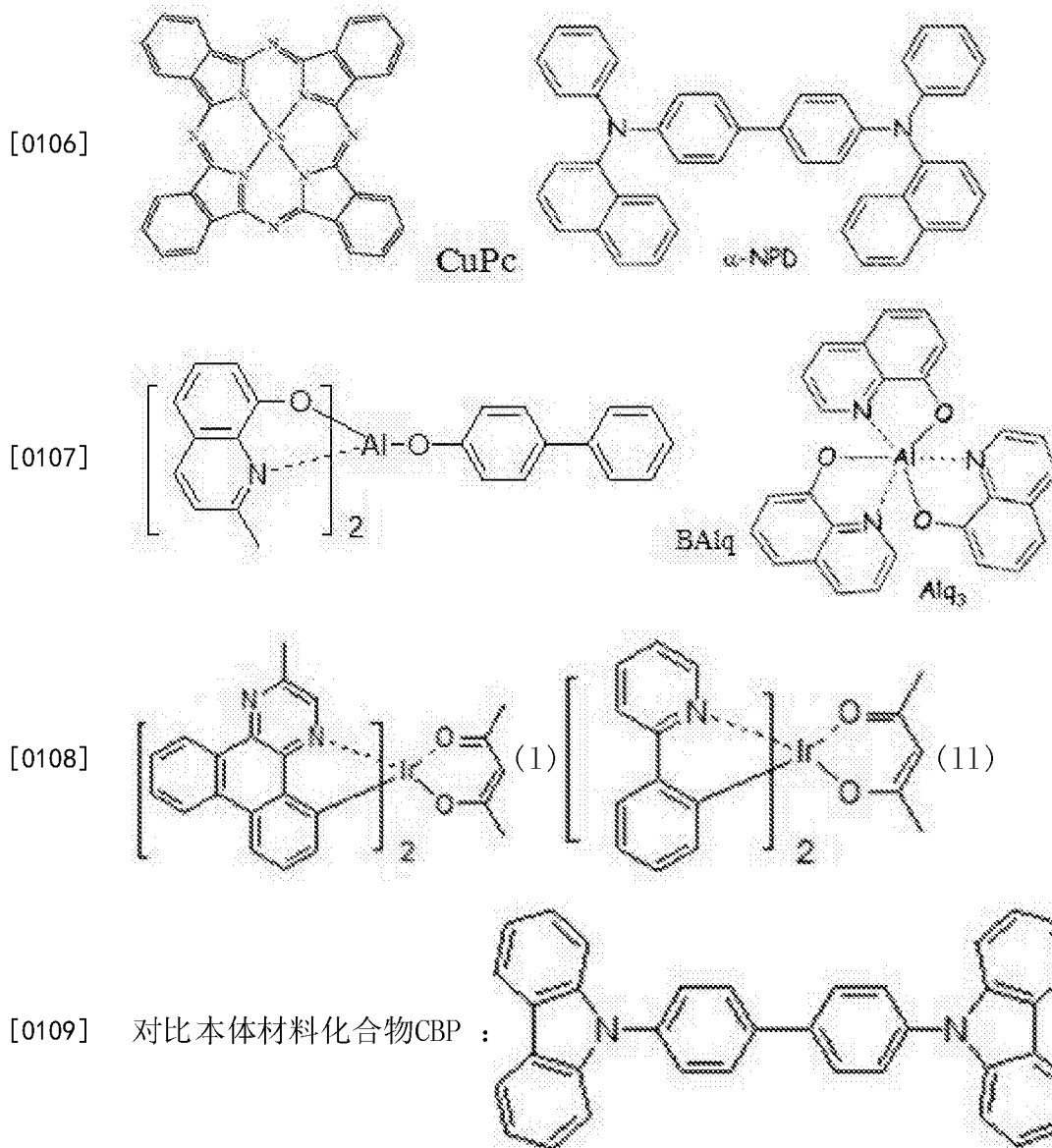
[0102] 实施例4

[0103] <OLED 器件制备>

[0104] ITO玻璃(14 $\Omega/\square$) 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100Å 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 BAlq 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。

[0105] OLED 器件中所用的材料结构为:



[0110] 表1: OLED器件结构

[0111]

	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	BAIq: I	10%	BAIq 50	Alq ₃ 500

[0112] 表2: OLED器件性能

[0113]

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(对比)
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 (对比)

[0114] 从上对比实验结果表明,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LT80%。



图1

专利名称(译)	一种双极性本体材料		
公开(公告)号	CN103682169B	公开(公告)日	2016-09-28
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	CN103682169A		
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。

阴极
EIL
ETL
阻挡层
EML 发射层
HTL
HIL
阳极
基板