



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105602550 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201610059423. X

(22) 申请日 2016. 03. 08

(71) 申请人 商丘师范学院

地址 476000 河南省商丘市平原中路 55 号

(72) 发明人 张付力 李素芝 翟滨 曹广秀
刘双

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

代理人 张真真 郑园

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 235/02(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图8页

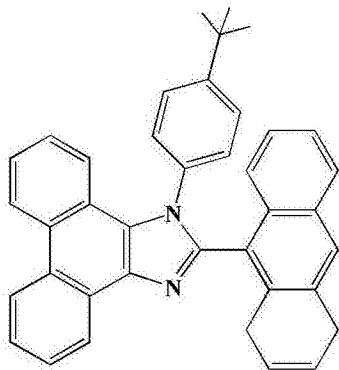
(54) 发明名称

含双发色团蓝色荧光化合物及制备方法与应用

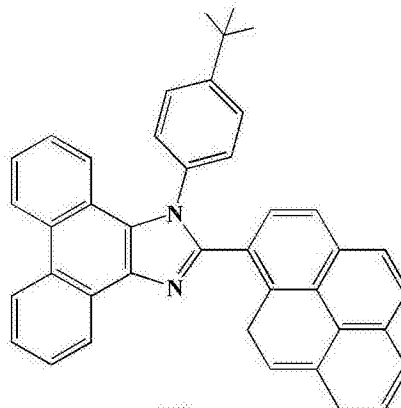
(57) 摘要

本发明公开了一种含双发色团蓝色荧光化合物,所述含双发色团蓝色荧光化合物为 2-(9- 蒽基)-1-(4- 叔丁基苯基)-1H- 菲并 [9, 10-d] 咪唑;2-(1- 茚基)-1-(4- 叔丁基苯基)-1H- 菲并 [9, 10-d] 咪唑。本发明基于染料 B1 的电致发光器件(D1)的最大发射峰位于 460 nm,其色坐标为(CIE, $x = 0.16$, $y = 0.17$),为蓝光,器件的最大发光亮度、电流效率和外量子效率分别为 5168.4 cd/m²、1.15 cd/A 和 0.83 %。基于染料 B2 的电致发光器件(D2)的最大发射峰位于 448 nm,其色坐标为(CIE, $x = 0.15$, $y = 0.12$),为蓝光,器件的最大发光亮度、电流效率和外量子效率分别为 5118.0 cd/m²、0.90 cd/A 和 0.85 %。随着发光亮度的增大器件的发光效率下降不明显,表现为较弱的效率滚降。

1. 一种含双发色团蓝色荧光化合物,其特征在于:所述含双发色团蓝色荧光化合物为2-(9-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑,结构式如B1所示;2-(1-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑,结构式如B2所示。



B1



B2

2. 如权利要求1所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,其特征在于:在无水无氧条件下,将9,10-菲醌、9-蒎甲醛、4-叔丁基苯胺和乙酸铵溶于冰乙酸中,氮气保护下于110-130℃反应20-30小时,然后冷却至室温,将反应液倒入甲醇中,抽滤,将沉淀通过柱层层析柱,提纯得到2-(9-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑。

3. 如权利要求2所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,其特征在于:所述9,10-菲醌与9-蒎甲醛的物质的量之比为1:1。

4. 如权利要求1所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,其特征在于:在无水无氧条件下,将9,10-菲醌、1-蒎甲醛、4-叔丁基苯胺和乙酸铵溶于冰乙酸中,氮气保护下于110-130℃反应20-30小时,然后冷却至室温,将反应液倒入甲醇中,抽滤,将沉淀通过柱层层析柱,提纯得到2-(1-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑。

5. 如权利要求4所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,其特征在于:所述9,10-菲醌与1-蒎甲醛的物质的量之比为1:1。

6. 根据权利要求2或4所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,其特征在于:所述柱层层析柱的洗脱剂为二氯甲烷和石油醚的混合物,二氯甲烷和石油醚的体积比为2:1。

7. 权利要求1所述的含双发色团蓝色荧光化合物在制备有机电致发光器件中的应用。

含双发色团蓝色荧光化合物及制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光材料,及其在有机电致发光器件中的应用,属于有机电致发光显示技术领域。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes,以下简称OLED)由于具有超薄、响应速度快、自发光、全固化、温度特性好、可实现柔软显示等特性,在各种领域有着广泛的应用。

[0003] 1963年Pope等人(J.Chem.Phys.1963,38:2042-2043)研究了基于蒽单晶片(10~20 μm)的蓝色电致发光器件,因蒽单晶发光层较厚和所使用的电极材料(银胶和氯化钠溶液)的制约,器件的发光启动电压高达400V,且效率和亮度均较低。然而,该发现开辟了发光科技的一个新领域。此后的二十多年间,OLED的研究进展缓慢。直至1987年,美国柯达公司的C.W.Tang等(Appl.Phys.Lett.1987,51:913-915)才取得了具有里程碑意义的突破。他们采用双层结构以8-羟基喹啉铝(Alq_3)作发光层、芳香二胺作空穴传输层、ITO作阳极、Mg:Ag(10:1)合金作阴极的双层器件,得到较高量子效率(1%)和发光效率(1.5lm/W):高亮度(>1000cd/m²)和较低驱动电压($\leq 10\text{V}$)的器件。这一进展重新唤起了OLED应用于全色平板显示器的希望,材料和器件的研究迅速成为研究的热点。1988年,Adachi等人(J.Appl.Phys.1988,27:L269-L271)推出了多层夹心式结构,大大扩展了OLED材料的选择范围。

[0004] 发光染料被认为是OLED器件的核心部件。根据发光染料的发光机理不同,可将其分为单线态(S_1)发光的荧光材料和三线态(T_1)发光的磷光材料。自旋统计规律表明,基于磷光染料的OLED的内量子效率可以达到100%,因而磷光染料已成为电致发光材料领域的研究热点[(a)Appl.Phys.Lett.2000,77:904-906.(b)J.Am.Chem.Soc.2001,123:4304-4312.(c)Nature 2003,421:829-833.(d)Adv.Mater.2005,17:1109-1121.(e)Coord.Chem.Rev.2009,253:1709-1758.(f)Adv.Mater.2011,23:926-952.(g)Angew.Chem.,Int.Ed.2012,51:8178-8211.(h)J.Am.Chem.Soc.2013,135:14321-14328]。目前,在红、绿、蓝三基色中,红光和绿光Ir(III)配合物磷光材料的各方面性能已经满足OLED产业化的要求,而蓝光磷光材料的发展十分不理想(化学进展,2010,22:2255-2267),其主要原因在于:一方面,对于磷光染料来说,调控发光波长蓝移会导致非辐射跃迁速率增大,从而使得发光量子效率下降;另一方面,调控磷光染料发光蓝移往往要引入电负性大的氟原子,而氟原子的引入会降低此类磷光染料的稳定性,这些问题严重阻碍了OLED在全色平板显示和固态白光照明领域的应用。因此,开发新型蓝色荧光染料已成为当前该领域的重要课题之一。基于此,本发明设计了一种新型的蓝色荧光染料,此类荧光分子具有如下优点:首先,分子中含有两种蓝光发色团(菲并咪唑和稠环芳烃),这两种大的基团可形成正交构型,从而抑制激基缔合物的形成,提高荧光分子的发光效率;其次,菲并咪唑是一类优良电子传输基团,可提高此种荧光分子的载流子传输性能,从而提高其电致发光器件的发

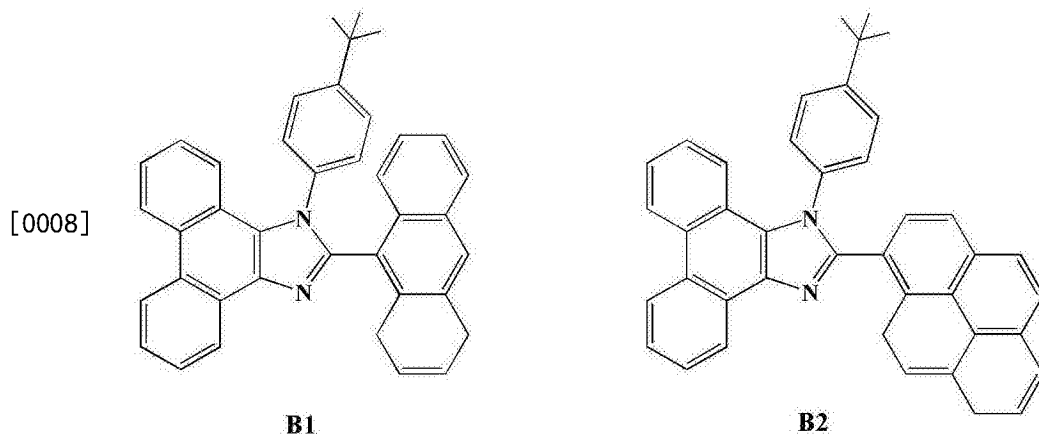
光效率。

发明内容

[0005] 本发明的内容是提供一种含双发色团蓝色荧光化合物,以及采用该化合物材料为发光中心的有机电致发光器件及其制备方法。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种含双发色团蓝色荧光化合物,所述含双发色团蓝色荧光化合物为2-(9-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑,结构式如B1所示;2-(1-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑,结构式如B2所示。



[0009] 所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,在无水无氧条件下,将菲醌、9-蒎甲醛、4-叔丁基苯胺和乙酸铵溶于冰乙酸中,氮气保护下于110-130℃反应20-30小时,然后冷却至室温,将反应液倒入甲醇中,抽滤,将沉淀通过柱层层析柱,提纯得到2-(9-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑,所述9,10-菲醌与9-蒎甲醛的物质的量之比为1:1。

[0010] 所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,在无水无氧条件下,将9,10-菲醌、1-蒎甲醛、4-叔丁基苯胺和乙酸铵溶于冰乙酸中,氮气保护下于110-130℃反应20-30小时,然后冷却至室温,将反应液倒入甲醇中,抽滤,将沉淀通过柱层层析柱,提纯得到2-(1-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑,所述9,10-菲醌与1-蒎甲醛的物质的量之比为1:1。

[0011] 所述的含双发色团蓝色荧光化合物的制备方法,其特征在于:所述柱层层析柱的洗脱剂为二氯甲烷和石油醚的混合物,二氯甲烷和石油醚的体积比为2:1。

[0012] 含双发色团蓝色荧光化合物在制备有机电致发光器件中的应用。

[0013] 本发明的有益效果是:本发明用¹H NMR、质谱、元素分析(C、H、N)表征证实了这些化合物的结构,并测定了化合物的紫外吸收和发射光谱,检测所用仪器为Bruker DPX 400核磁共振仪,Esquire-LC_00136质谱仪,Exeter Analytical CE-440型元素分析仪,Agilent Cary 60紫外-可见分光光度计以及Hitachi F-7000荧光光谱仪。

[0014] 以化合物B1和B2为发光中心的器件结构,采用ITO/HAT-CN(30nm)/NPB(10nm)/TCTA(10nm)/蓝光染料B1或B2(20nm)/Bphen(30nm)/LiQ(1nm)/Al(100nm)电致发光结构。其中HAT-CN作为空穴注入层,NPB为空穴传输层,TCTA为激子阻挡层,Bphen为电子传输和空穴阻挡层,LiQ为电子注入层。基于染料B1的电致发光器件(D1)的最大发射峰位于460nm,其色

坐标为(CIE, $x=0.16, y=0.17$), 为蓝光, 器件的最大发光亮度、电流效率和外量子效率分别为 5168.4cd/m^2 、 1.15cd/A 和 0.83% 。基于染料B2的电致发光器件(D2)的最大发射峰位于 448nm , 其色坐标为(CIE, $x=0.15, y=0.12$), 为蓝光, 器件的最大发光亮度、电流效率和外量子效率分别为 5118.0cd/m^2 、 0.90cd/A 和 0.85% 。随着发光亮度的增大器件的发光效率下降不明显, 表现为较弱的效率滚降。器件的上述优良性能表明这两种蓝光染料在有机电致发光器件的制备中具有应用价值。

附图说明

- [0015] 图1为化合物B1的 ^1H NMR核磁图;
- [0016] 图2为配合物B2的 ^1H NMR核磁图;
- [0017] 图3为化合物B1和B2在二氯甲烷溶液中的紫外吸收光谱和室温荧光发射光谱;
- [0018] 图4为化合物B1和B2在薄膜状态下的紫外吸收光谱和室温荧光发射光谱;
- [0019] 图5为化合物B1和B2的热重分析(TGA)曲线;
- [0020] 图6为电致发光器件ITO/HAT-CN(30nm)/NPB(10nm)/TCTA(10nm)/蓝光染料B1(20nm)/Bphen(30nm)/LiQ(1nm)/Al(100nm)D1和ITO/HAT-CN(30nm)/NPB(10nm)/TCTA(10nm)/蓝光染料B2(20nm)/Bphen(30nm)/LiQ(1nm)/Al(100nm)D2的EL光谱;
- [0021] 图7为电致发光器件D1、D2的发光亮度-电压-电流密度特性曲线;
- [0022] 图8为电致发光器件D1、D2的电流效率-电流密度-外量子效率曲线。

具体实施方式

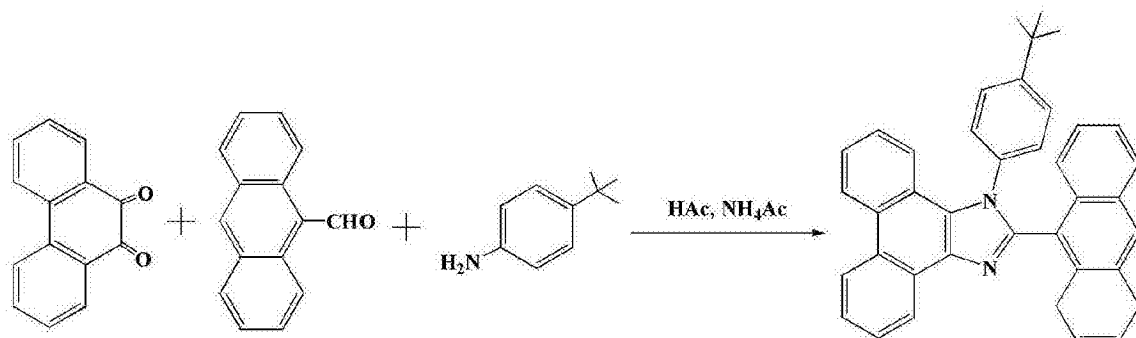
[0023] 本发明中, 核磁共振氢谱是在Bruker DPX 400(600MHz)核磁共振仪上测定; ES1-MS质谱是在Esquire-LC_00136质谱仪上测定, C、H、N的元素分析是在Exeter Analytical CE-440型元素分析仪上测定; 紫外吸收光谱是在Agilent Cary 60紫外-可见上测定; 荧光发射光谱是在Hitachi F-7000荧光光谱仪上测定; OLED器件是在真空压力低于 $3 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 的真空度镀膜机中蒸镀沉积制备, 器件的光电特性曲线是在Keithley Source 2400半导体性能测试系统测定, 电致发光光谱是在Photo Research PR650光谱仪上测定。

[0024] 实施例1

[0025] 化合物B1的合成:

[0026] 将 1.00g (4.8mmol)9,10-菲醌、 0.99g (4.8mmol)9-蒽甲醛、 0.92mL (5.8mmol)4-叔丁基苯胺和 4.57g (59.3mmol)乙酸铵溶于 50mL 冰乙酸中, 氮气保护下 120°C 回流24小时。冷至室温, 将反应液倒入甲醇中, 抽滤, 然后柱色谱分离(洗脱剂为二氯甲烷/石油醚=2:1)得相应化合物2-(9-蒽基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑(B1), 产率为 53% 。按照如下方程式进行合成:

[0027]

[0028] 化合物经¹H NMR、质谱、元素分析进行了验证,结果表明结构正确,数据如下:

[0029] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃,ppm):8.91-8.77(m,3H),8.46(s,1H),7.97-7.95(m,2H),7.74-7.67(m,4H),7.55(t,J=8Hz and 4Hz,1H),7.41(t,J=4Hz,4H),7.29(d,J=4Hz,1H),7.19-7.08(m,5H),1.14(s,9H)。

[0030] MS(ESI-MS)[m/z]:m/z 529.3(M+H)⁺。

[0031] 元素分析结果:计算值:C(%):88.60,H(%):6.10,N(%):5.30。

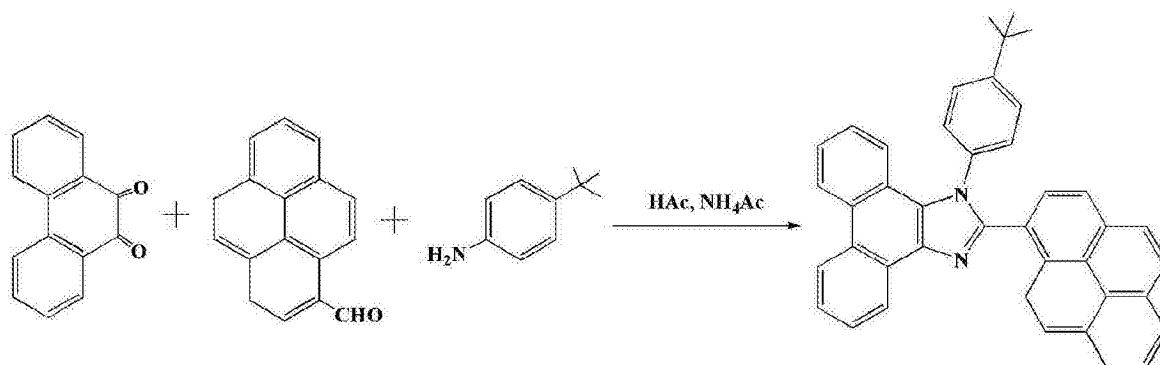
[0032] 实测值:C(%):88.57,H(%):6.12,N(%):5.28。

[0033] 实施例2

[0034] 化合物B2的合成:

[0035] 将1.00克(4.8mmol)9,10-菲醌、1.10克(4.8mmol)1-萘甲醛、0.92毫升(5.8mmol)4-叔丁基苯胺和4.57克(59.3mmol)乙酸铵溶于50毫升冰乙酸中,氮气保护下120℃回流24小时。冷至室温,将反应液倒入甲醇中,抽滤,然后柱色谱分离(洗脱剂为二氯甲烷/石油醚=2:1)得相应化合物2-(1-萘基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑(B2),产率为74%。按照如下方程式进行合成:

[0036]

[0037] 化合物经¹H NMR、质谱、元素分析进行了验证,结果表明结构正确,数据如下:

[0038] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃,ppm):8.94(d,J=8Hz,1H),8.84-8.76(m,2H),8.33(d,J=8Hz,1H),8.20(d,J=4Hz,2H),8.11-8.00(m,5H),7.93(d,J=8Hz,1H),7.77-7.66(m,2H),7.55(t,J=4Hz and 8Hz,1H),7.30-7.25(m,6H),1.23(s,9H)。

[0039] MS(ESI-MS)[m/z]:m/z 553.3(M+H)⁺。

[0040] 元素分析结果:计算值:C(%):89.10,H(%):5.84,N(%):5.07。

[0041] 实测值:C(%):89.13,H(%):5.82,N(%):5.05。

[0042] 化合物B1和B2的紫外吸收光谱、发射光谱和其它表征:

[0043] 将化合物B1和B2分别溶于二氯甲烷中(10^{-5} M)配成溶液;并将其涂在石英片上制备薄膜,在Agilent Cary 60紫外-可见分光光度计以及Hitachi F-7000荧光光谱仪上分别测定溶液和薄膜的吸收和发射光谱:

[0044] 在室温条件下,吸收光谱和发射光谱的峰位置分别为:

[0045] 2-(9-蒎基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑(B1):

[0046] $\lambda_{\text{abs,max}}$, nm 260,368,387(二氯甲烷溶液),265,373,391(薄膜),(见附图3和4)

[0047] $\lambda_{\text{em,max}}$, nm 460(二氯甲烷溶液),473(薄膜)(见附图3和4)

[0048] 2-(1-茈基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑(B2):

[0049] $\lambda_{\text{abs,max}}$, nm 261,326,345(二氯甲烷溶液),265,336,351(薄膜),(见附图3和4)

[0050] $\lambda_{\text{em,max}}$, nm 450(二氯甲烷溶液),460(薄膜)(见附图3和4)

[0051] 为客观评价化合物B1和B2的光谱性质,在Agilent Cary 60紫外-可见分光光度计以及Hitachi F-7000荧光光谱仪上测定了化合物B1和B2的发光量子效率。

[0052] 化合物B1和B2都有较高的发光量子效率:

[0053] Φ , 0.40(B1);0.76(B2)

[0054] 化合物B1和B2都有较好的热稳定性,热分解初始温度(对应于5%的质量损失):

[0055] T_d , °C 363(B1);400(B2)(见附图5)

[0056] 以化合物B1和B2为发光中心的有机电致发光器件OLEDs的制备:

[0057] 器件制备仪器:德国Mbraun公司MB-MO-SE1型真空热蒸发镀膜设备;测试仪器:Keithley Source 2400,Photo Research PR650光谱仪。

[0058] 器件的结构为:

[0059] D1:ITO/HAT-CN(30nm)/NPB(10nm)/TCTA(10nm)/蓝光染料B1(20nm)/Bphen(30nm)/Liq(1nm)/Al(100nm)

[0060] D2:ITO/HAT-CN(30nm)/NPB(10nm)/TCTA(10nm)/蓝光染料B2(20nm)/Bphen(30nm)/Liq(1nm)/Al(100nm)

[0061] 器件的电流效率(cd/A)由器件的I-V和L-V特性得到:

[0062] $\eta_c = L/I$ (1)

[0063] 器件的功率效率可由下式计算得到:

[0064] $\eta_p = \pi \times S \times L / (I \times V)$ (2)

[0065] 其中,L为发光亮度,I为电流密度,S为发光面积,V为加载电致发光器件两端的电压。

[0066] 以 $15 \Omega/\text{sq}$ 的ITO玻璃为衬底,先用玻璃清洗剂清洗干净,再用去离子水,丙酮各超声3遍,经紫外-臭氧下处理15分钟后,进行有机层蒸镀。首先,30nm的空穴注入材料HAT-CN被沉积到ITO玻璃基底上,然后沉积10nm的空穴传输材料NPB,然后沉积10nm的激子阻挡材料TCTA,随后蒸镀30nm的发光染料B1(或B2),接下来是30nm的电子传输和空穴阻挡材料Bphen,1nm的电子注入材料Liq和100nm的阴极铝。在材料蒸镀沉积时,真空室的压力低于 3×10^{-5} Pa。器件的发光亮度-电压-电流密度、电流效率-电流密度-外量子效率曲线是在Keithley Source 2400半导体性能测试系统测定,电致发光光谱是在Photo Research PR650光谱仪上测定。所有测量均在室温大气下进行,器件的主要性能如下:

[0067] 电致发光器件D1和D2的EL光谱:

- [0068] $\lambda_{\text{EL,max}}, \text{nm}$ 460(D1);448(D2)(见附图6)
- [0069] 电致发光器件D1和D2的发光亮度-电压-电流密度曲线:
- [0070] 最大发光亮度 $L_{\text{max}}, \text{cd/m}^2$:5168.4(D1,8V);5118.0(D2,8.5V)(见附图7)
- [0071] 电致发光器件D1和D2的电流效率-电流密度-外量子效率曲线:
- [0072] 最大电流效率 $\eta_{\text{c,max}}, \text{cd/A}$:1.15(D1);0.90(D2),且器件表现为较弱的效率滚降现象,见图8。

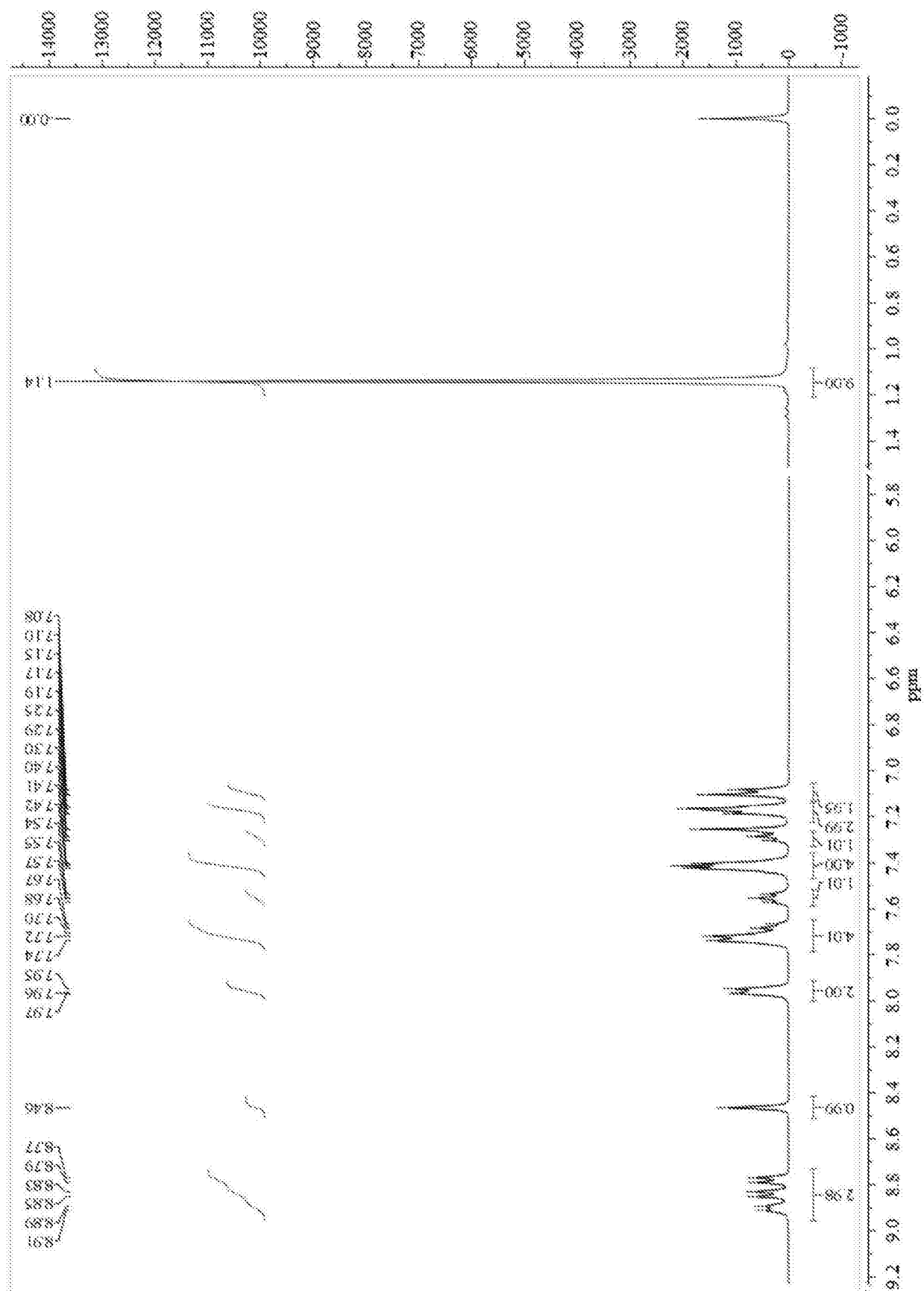


图1

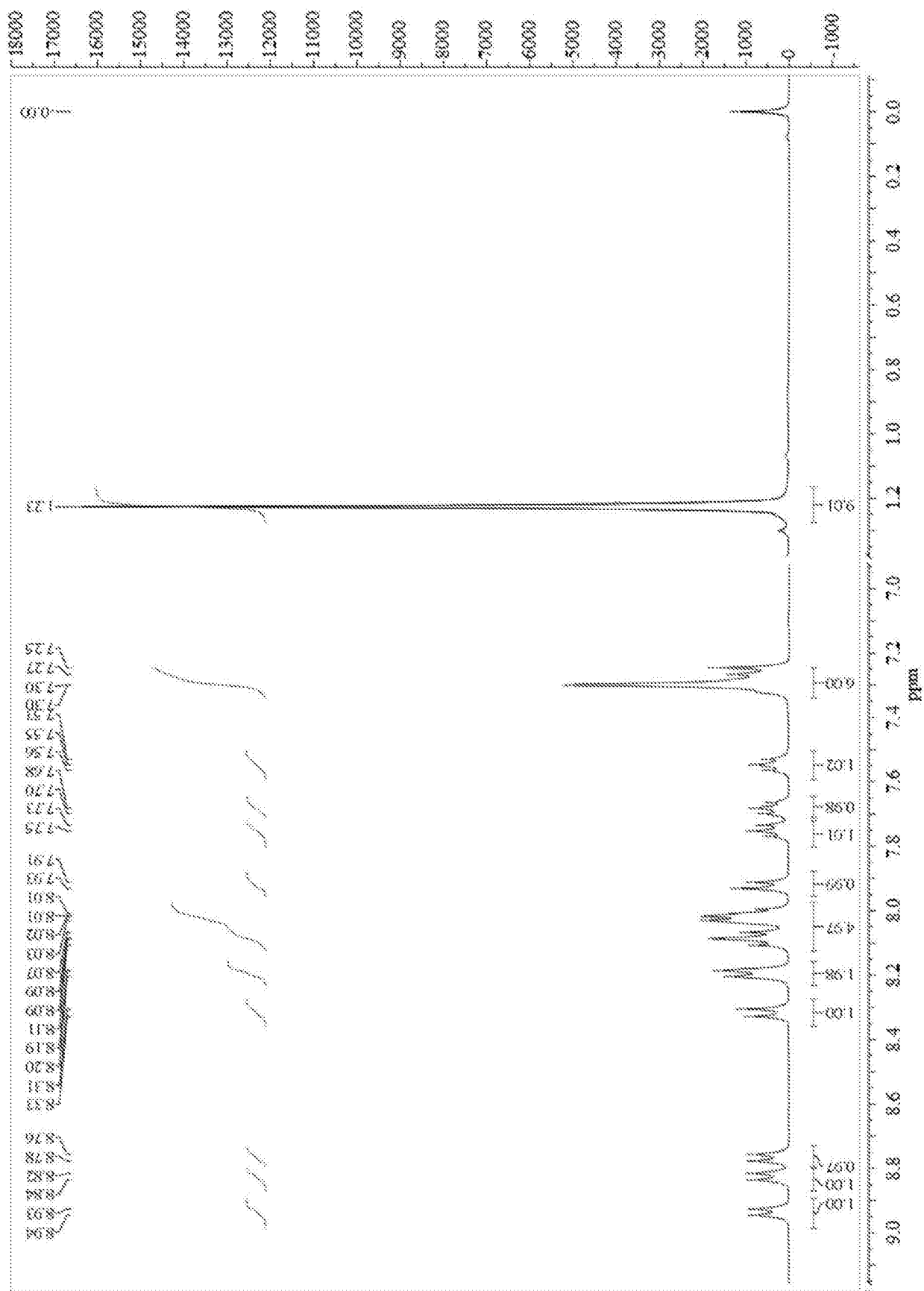


图2

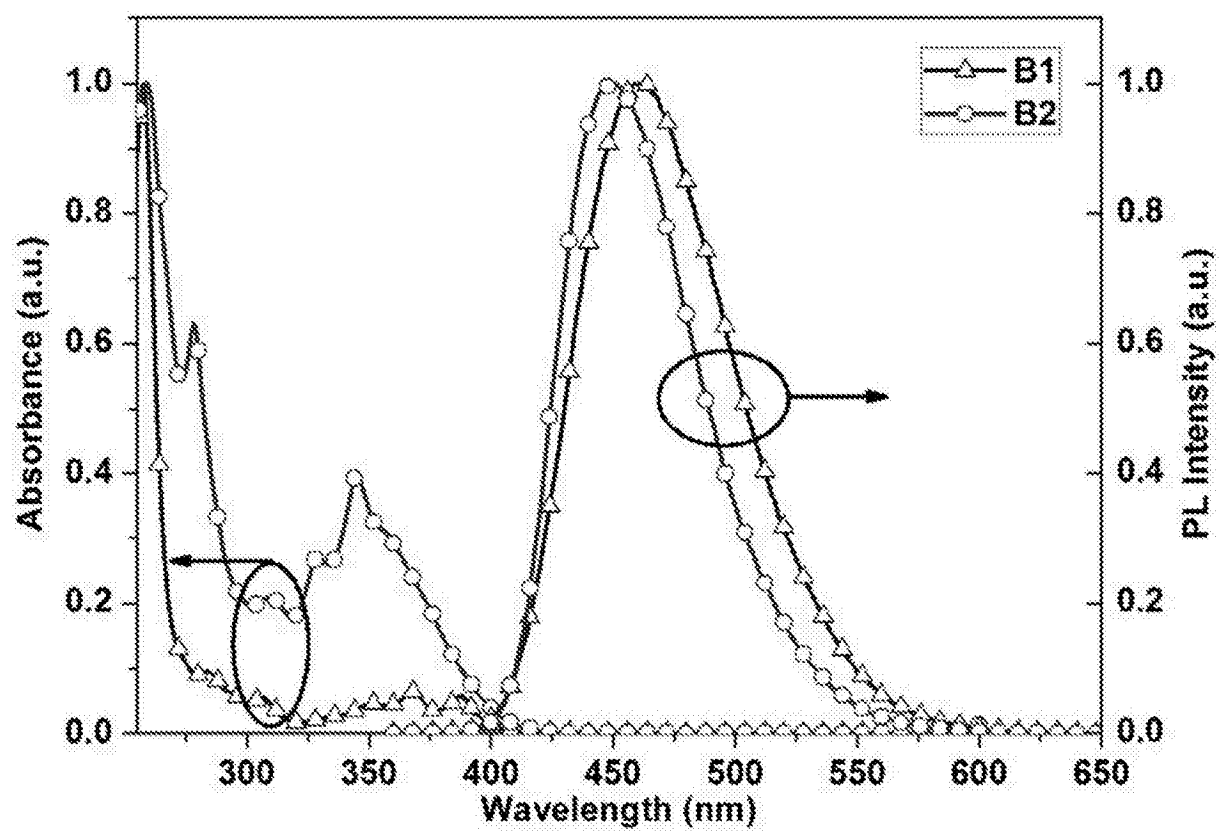


图3

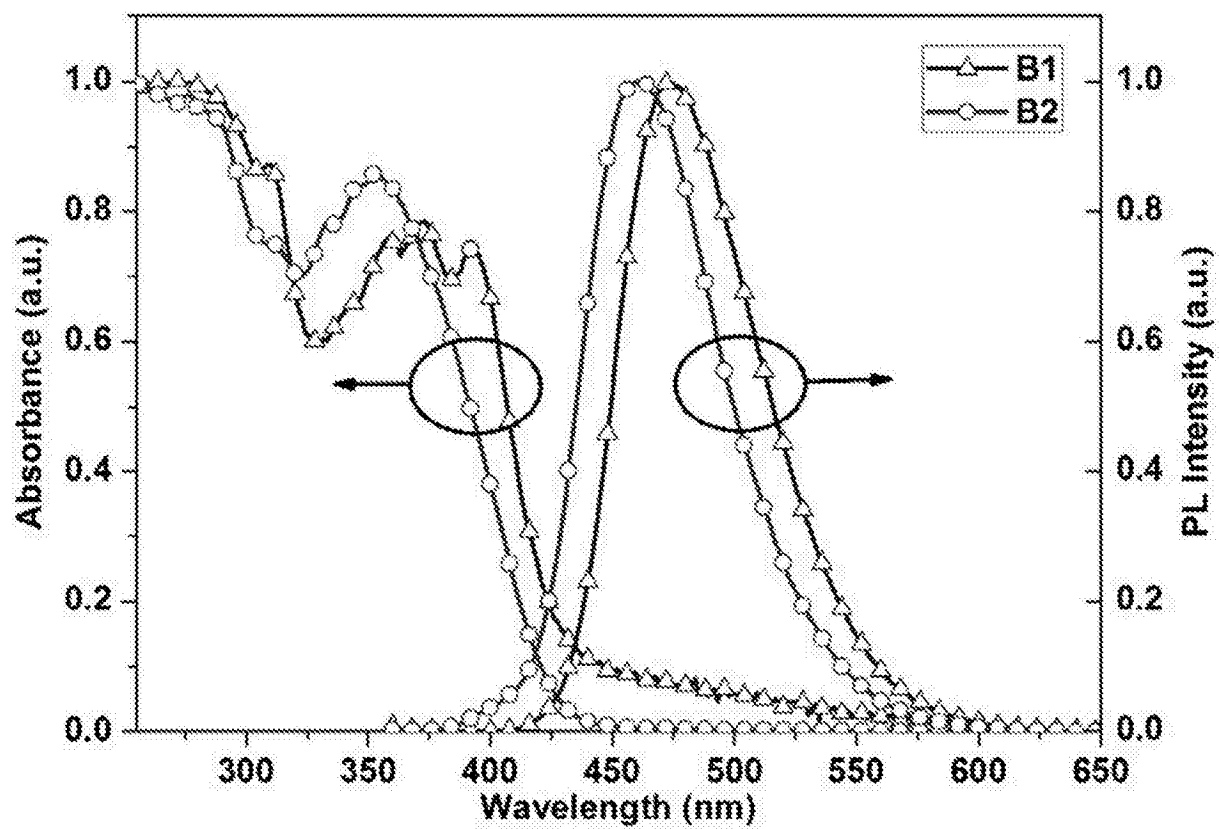


图4

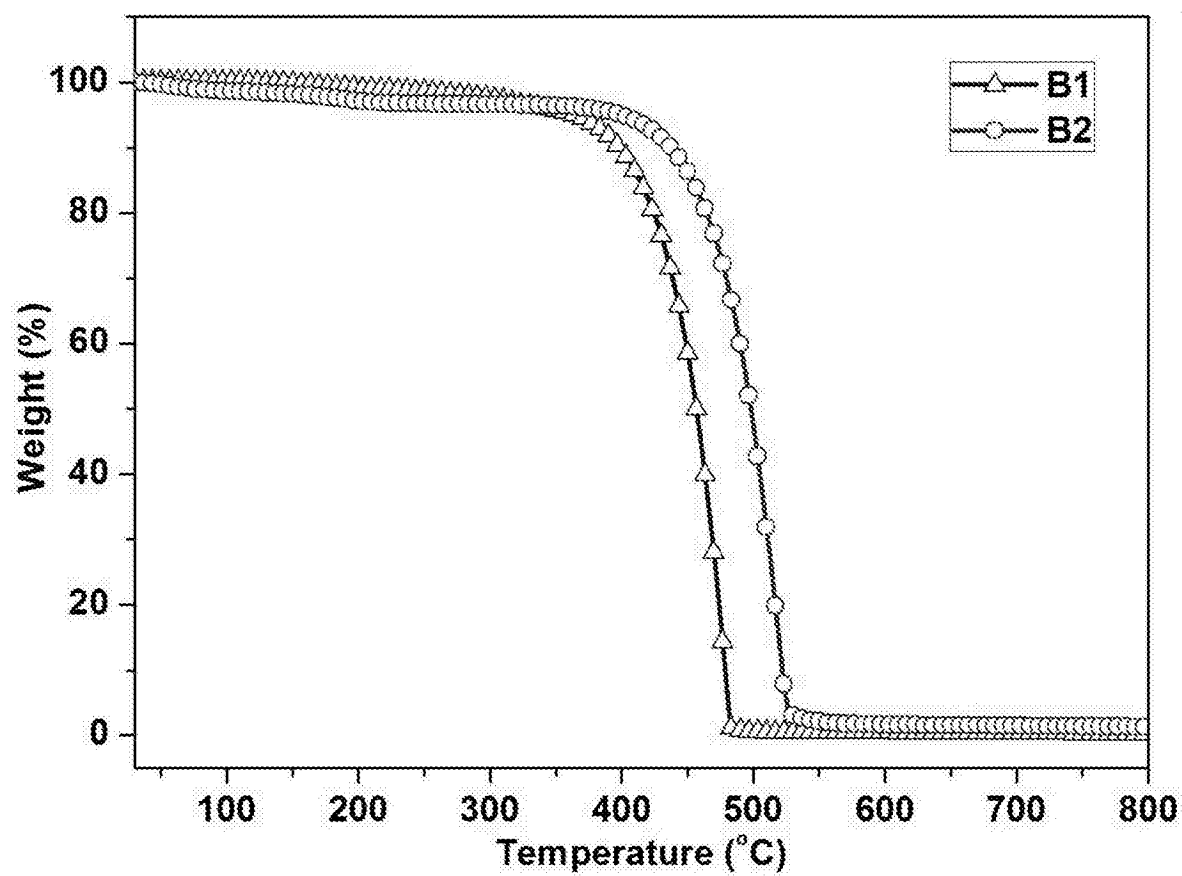


图5

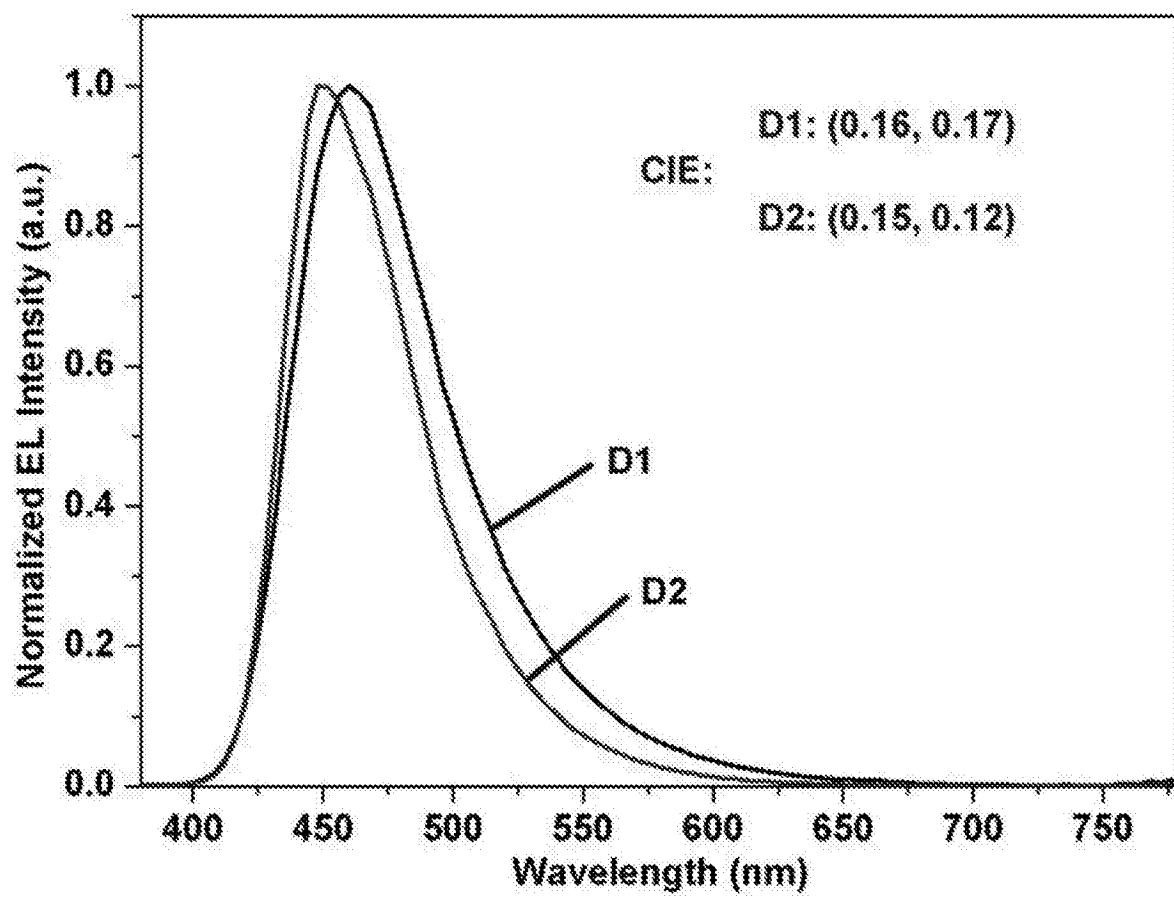


图6

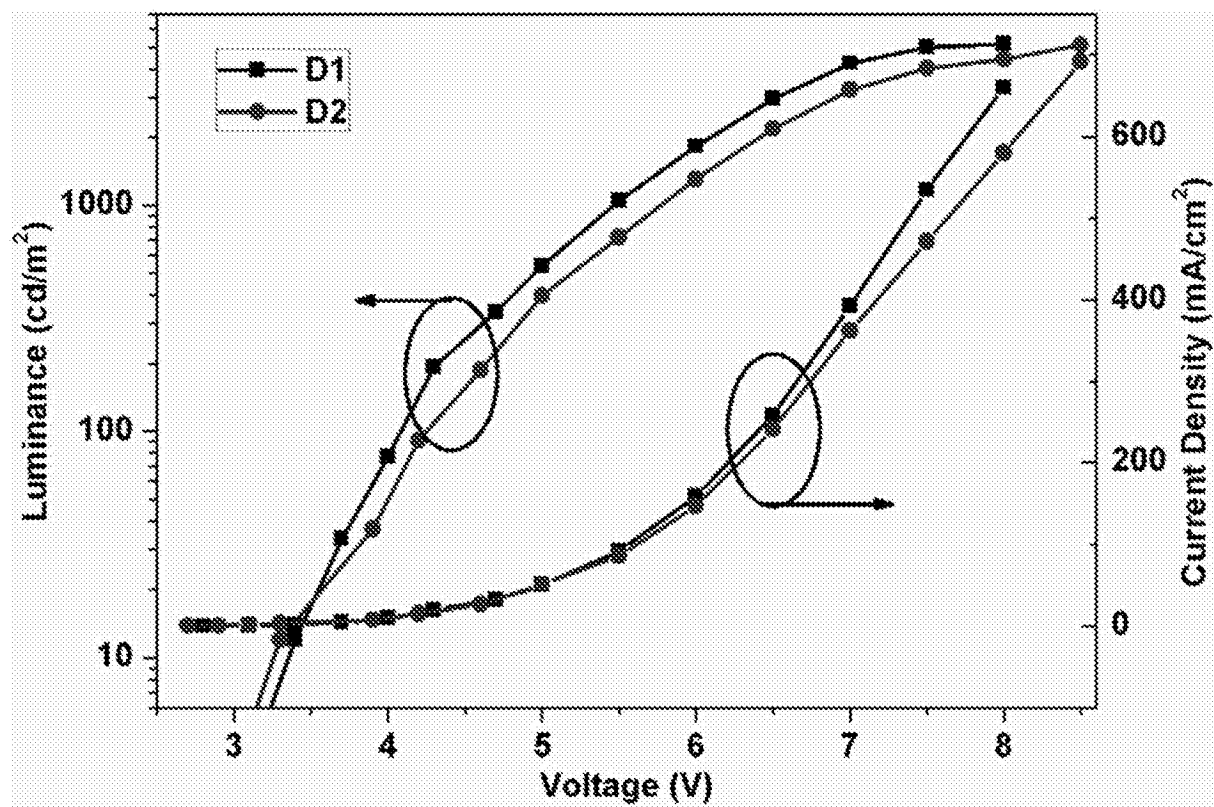


图7

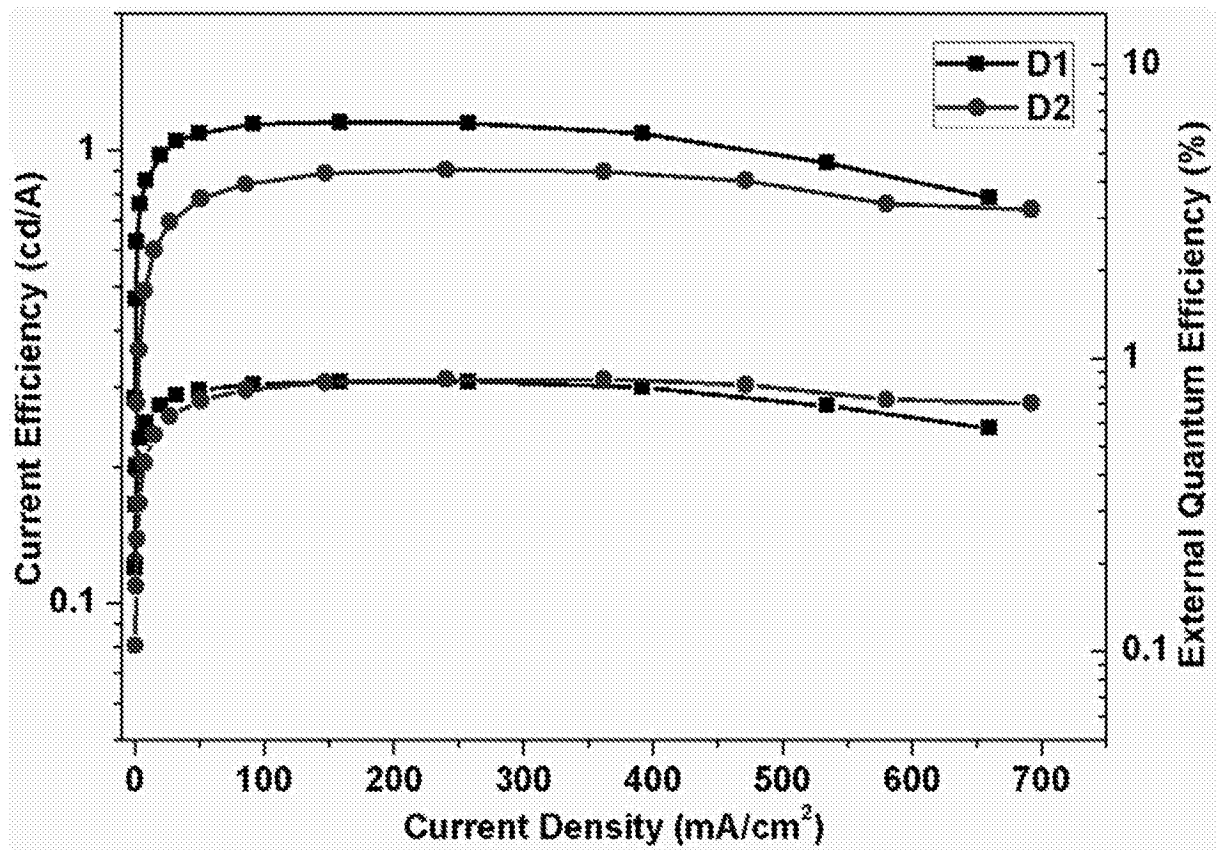


图8

本发明公开了一种含双发色团蓝色荧光光化合物，所述含双发色团蓝色荧光化合物为2-(9-蒽基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑；2-(1-萘基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑。本发明基于染料B1的电致发光器件(D1)的最大发射峰位于460 nm，其色坐标为(CIE, $x = 0.16$, $y = 0.17$)，为蓝光，器件的最大发光亮度、电流效率和外量子效率分别为5168.4 cd/m²、1.15 cd/A和0.83 %。基于染料B2的电致发光器件(D2)的最大发射峰位于448 nm，其色坐标为(CIE, $x = 0.15$, $y = 0.12$)，为蓝光，器件的最大发光亮度、电流效率和外量子效率分别为5118.0 cd/m²、0.90 cd/A和0.85 %。随着发光亮度的增大器件的发光效率下降不明显，表现为较弱的效率滚降。

