



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105176519 B

(45)授权公告日 2017.06.27

(21)申请号 201510552158.4

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2015.09.01

审查员 张慧慧

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105176519 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(73)专利权人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72)发明人 林存生 付文岗 慈振华 孙虎

张江峰 胡葆华

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司

公司 11212

代理人 杨立 王丹

(51)Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

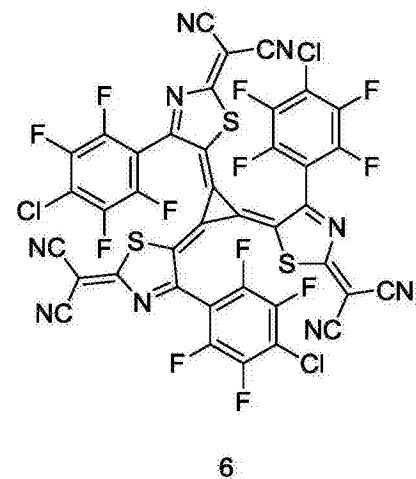
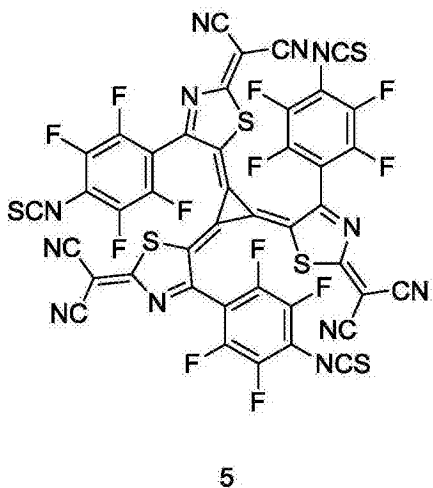
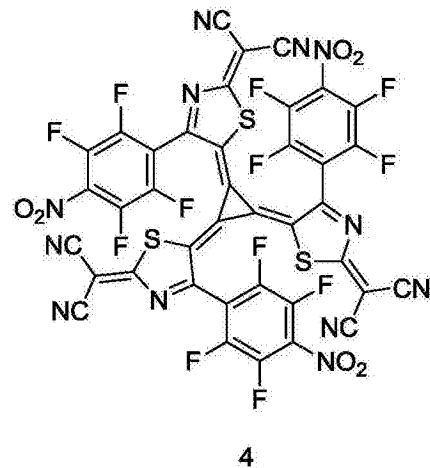
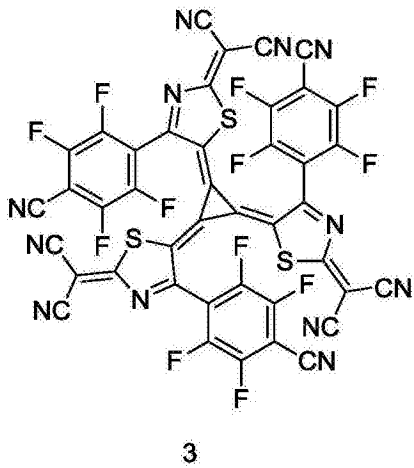
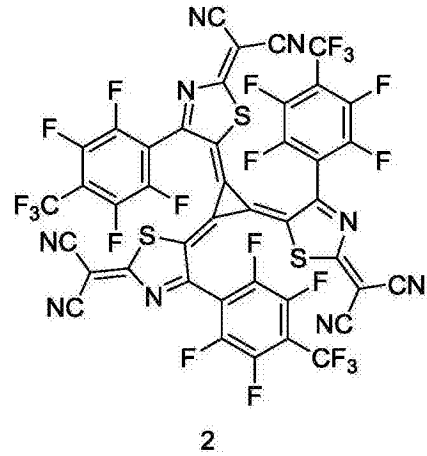
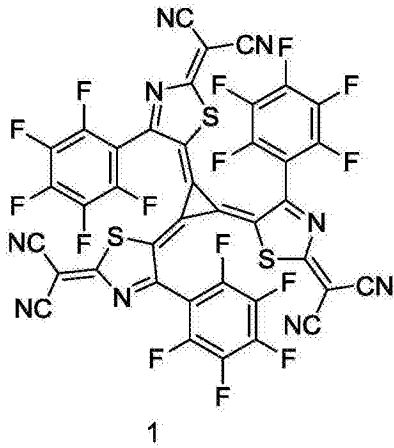
(54)发明名称

一种OLED光电材料及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种OLED光电材料及其应用,所述OLED光电材料以3-轴烯为母核,通过结合含有强吸电子的噻唑结构,形成一种具有较高热稳定性能的光电材料。使用本发明所述的光电材料制造OLED器件,可实现高亮度,高效率,低电压的效果,本发明提供的光电材料可作为OLED器件的P型掺杂材料使用。

1. 一种OLED光电材料,其特征在于,结构选自下列结构之一:



2. 一种OLED光电材料的应用,其特征在于,在有机电致发光器件中,至少有一个功能层,含有权利要求1所述的OLED光电材料。

3. 一种有机电致发光器件,其特征在于,包括:阳极层和阴极层之间的发光层,以及所述阳极层和所述发光层之间的空穴注入层,其中,所述空穴注入层由基质材料和掺杂剂组

成,所述掺杂剂为权利要求1所述的OLED光电材料,所述基质材料和掺杂剂的摩尔比为1:1-100000:1。

4.根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述基质材料选自酞菁铜络合物、4,4',4'',-三(N-3-甲苯基-N-苯基-胺基)三苯胺、4,4',4'',-三(N-(2-萘基)-N-苯基-胺基)三苯胺、N,N,N',N'-四(4-甲氧基-苯基)联苯胺、(2,2',7,7'-四-(N,N-二苯胺)-9,9-螺二芴、三(三联苯-4-基)胺、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺中的任意一种或几种;所述掺杂剂为权利要求1所述的OLED光电材料。

一种OLED光电材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光二极管 (OLED) 光电材料及其应用,属于有机光电材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,一些用于OLED器件的光电材料已日益为人所知,众所周知芳香二胺衍生物在OLED器件中作为空穴传输材料,使用该类材料时,需要提高器件施加电压以获得足够的发光亮度,这就造成器件寿命的缩短,并增加了耗电量。为解决这些问题,通过掺杂电子受体化合物可以使OLED器件中空穴注入和空穴传输得到显著改善(文献:He Gufeng, Appl.Phys.lett.85 (2004) 3911-3913)。在同样的发光效率下,其电子受体化合物的加入可以较大幅度的降低OLED器件工作电压。强的电子受体化合物诸如四氰基醌二甲烷(TCNQ)或2,3,5,6-四氟代-四氰基-1,4-苯醌二甲烷(F₄TCNQ)。

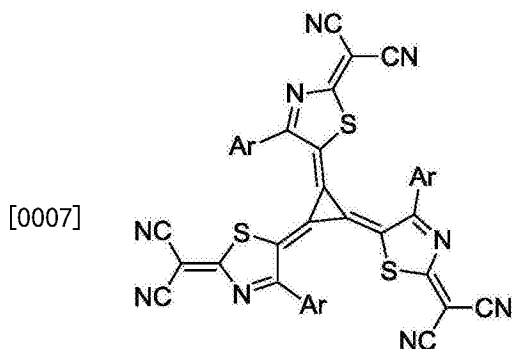
[0003] 对于改善空穴传输的方法(P掺杂),所用材料的物理性质在升华纯化或真空蒸镀过程中存在问题,其中涉及挥发性极难控制的氟化的四氰基苯醌二甲烷(TCNQ或F₄TCNQ),由于其分子量较小,升华过程中很容易扩散至设备中,导致污染设备或器件,以至于这类掺杂剂不能用于批量生产装置中。

[0004] 目前,关于P型掺杂材料的研究及相关报道在国内、国际都不多,在这方面的研究急需进一步加强。

发明内容

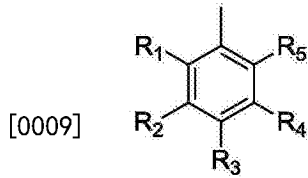
[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种OLED光电材料及其应用,本发明提供的光电材料更易制备、可以提高OLED器件发光效率及寿命,降低OLED器件的驱动电压并且真空蒸镀可控制性高。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种OLED光电材料,结构如通式1所示:



通式 1

[0008] 其中,所述Ar为下述通式2表示的基团:

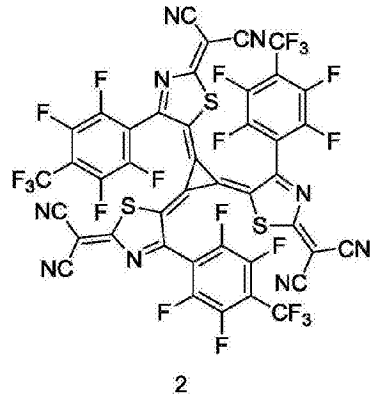
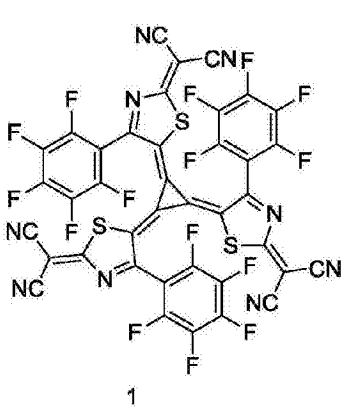


通式 2

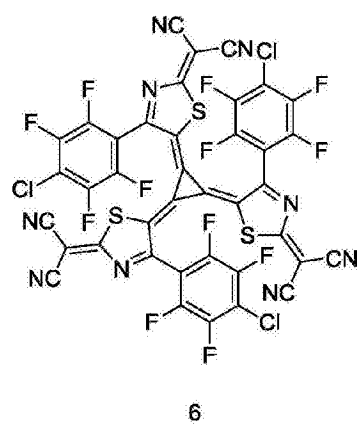
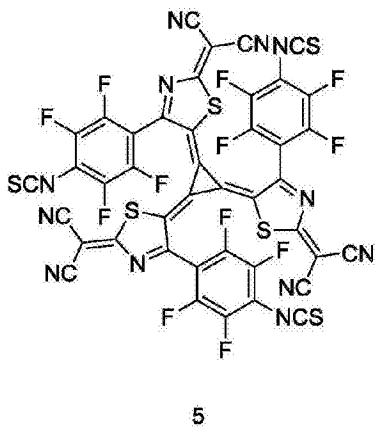
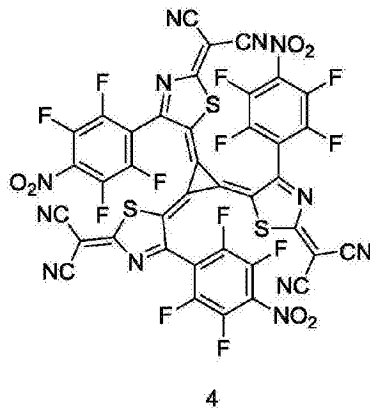
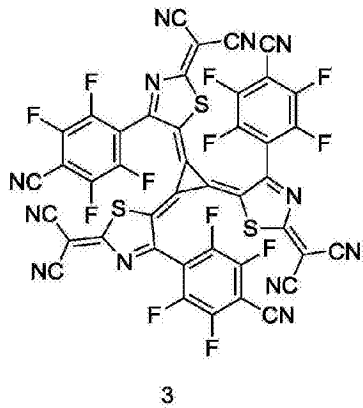
[0010] 所述R1-R5均选自氯、氟、硝基、三氟甲基、异硫氰酸酯基或氰基中的任意一种,且所述R1-R5相同或不同。

[0011] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0012] 进一步,所述OLED光电材料选自下列结构之一:



[0013]



[0014] 本发明还提供一种OLED光电材料的应用,在有机电致发光器件中,至少有一个功能层,含有上述的OLED光电材料。

[0015] 本发明还提供一种有机电致发光器件,包括:阳极层和阴极层之间的发光层,以及所述阳极层和所述发光层之间的空穴注入层,其中,所述空穴注入层由基质材料和掺杂剂组成,所述基质材料和掺杂剂的摩尔比为1:1-100000:1。

[0016] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0017] 进一步,所述基质材料选自酞菁铜络合物(CuPc)、4,4',4'',-三(N-3-甲基-N-苯基-胺基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4'',-三(N-(2-萘基)-N-苯基-胺基)三苯胺(2-TNATA)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基-苯基)联苯胺(MeO-TPD)、(2,2',7,7'-四-(N,N-二苯胺)-9,9-螺二芴(螺-TTB)、三(三联苯-4-基)胺、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)中的任意一种或几种;所述掺杂剂为上述OLED光电材料。

[0018] 由于本发明提供的一系列基于3-轴烯的OLED光电材料,该类材料通过在3-轴烯基础上引入强吸电子的二氰基噻唑和其他具有强吸电子能力的芳基基团,提供了能够提高OLED器件发光效率及寿命,降低OLED器件的驱动电压并且真空蒸镀可控制性高的光电材料。

[0019] 该类材料的热重分析和差热分析测试表现出较高的热稳定性和玻璃化转变温度,容易形成良好的无定形薄膜,高温真空蒸镀过程中控制性强。

[0020] 因而,使用本发明的光电材料制造电致发光器件,可实现高亮度,易成膜,高效率,低电压的总体效果。

[0021] 进一步的,在工作过程中设置较低的电压且本身具有的较高热稳定性和玻璃化转变温度,应用在电致发光器件中,可以获得更加稳定的效果和更长的使用寿命。

[0022] 并且,总体上因为本发明提供的化合物采用了较简的合成方法,制备更加方便。应用于电致发光器件技术领域,作为材料更易获得,成本更低,并具有高亮度,高效率,低电压的总体效果,因而更适用于工业生产。

附图说明

[0023] 图1为本发明器件实施例1提供的有机电致发光器件的结构示意图;

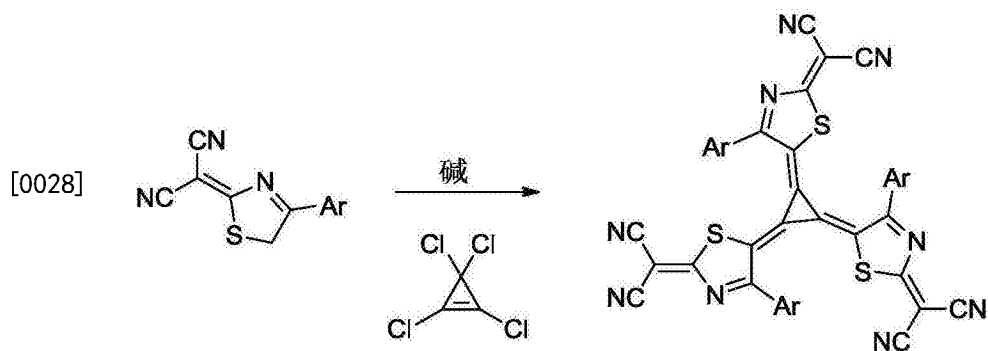
[0024] 附图中,各标号所代表的部件列表如下:

[0025] 1、透明基板层,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

[0026] 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。

[0027] 制备实施方式

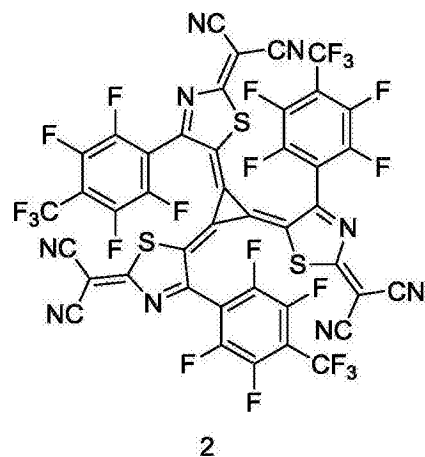
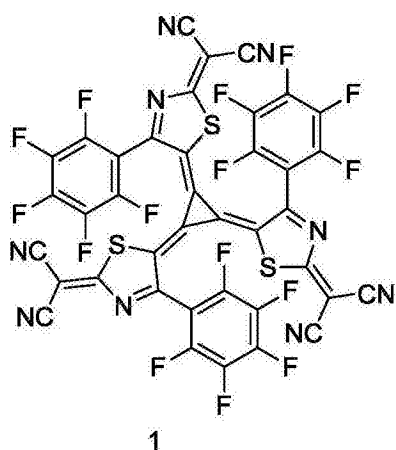


[0029] 上述各分子结构式中,C为碳,N为氮,Cl为氯,S为硫。噻唑化合物与四氯环丙烯在氮气或惰性气体保护下,以氢化锂、叔丁醇钾、叔丁醇钠、丁基锂的正己烷溶液、碳酸钾或碳酸铯提供碱性环境,在-70~50℃的条件下反应5-50小时。

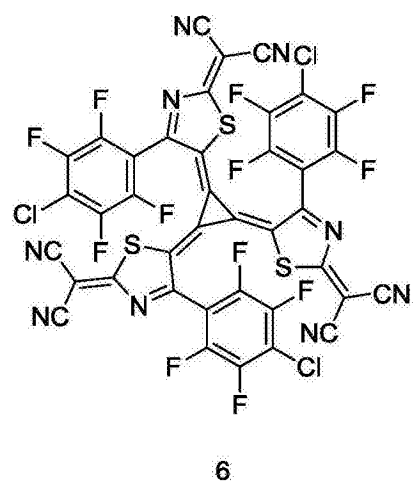
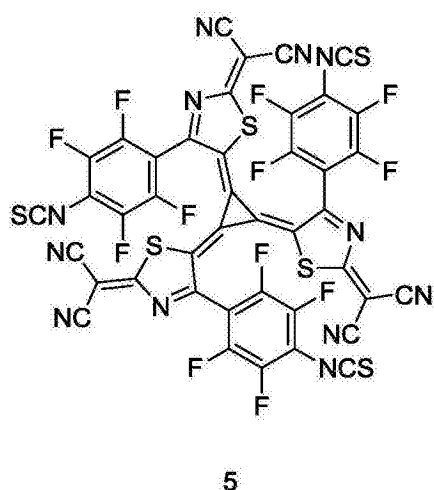
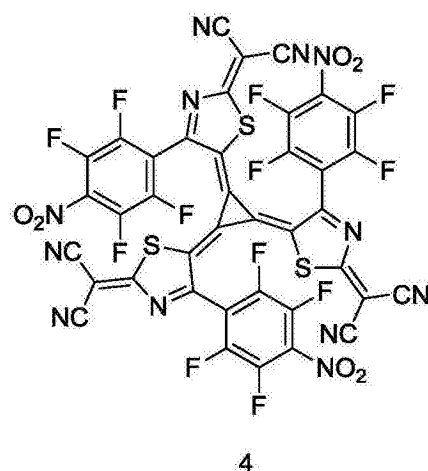
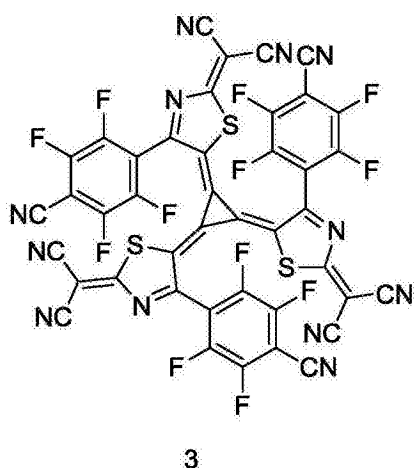
[0030] 以上反应原料物质及提供碱性环境的物质均为本技术领域常用物质或市售可得物质。

[0031] 制备实施例

[0032] 本发明合成的具体OLED光电材料的结构如下:



[0033]



[0034] 上述分子结构式中,C为碳,N为氮,Cl为氯,S为硫。为便于下文引用,以上各化合物的结构式下用数字下标,并与实施例中化合物对应,例如,结构式1对应实施例1的化合物(即化合物1),结构式2对应实施例2的化合物(即化合物2),其余以此类推。实施例中的分子式后面也有相应的标注。

[0035] 实施例1化合物1的合成:

[0036] 向三口烧瓶中加入10.40g (33mmol) 2-(4-(全氟)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈和50mL干燥的THF,氮气保护下,缓慢降温至-70℃,滴加44mL (2.5mol/L) 丁基锂正己烷溶液,1.0小时滴毕,保温反应3.0hrs。控制内温小于-70℃,滴加1.78g (10mmol) 四氯环丙烯,10分钟滴毕。滴毕后,体系-70℃保温搅拌1.0小时,而后缓慢升温至20-25℃,搅拌反应24小时。而后将反应液缓慢倾倒入200g冰水中,加入质量分数36.5%的浓盐酸酸化至pH=1,并用乙酸乙酯萃取,每次使用乙酸乙酯100mL,共萃取三次。乙酸乙酯相由饱和食盐水洗涤至pH=7,无水硫酸钠干燥,减压真空脱溶剂至无馏分,得到深色材料,待用,无需纯化。

[0037] 将上述深色材料溶于300g醋酸中,剧烈搅拌下向其中逐步滴加氢溴酸(60mL,质量分数48%) 和浓硝酸(20mL,质量分数65%) 混合液。20-25℃搅拌2.0小时,过滤,所得滤饼由去离子水洗去,减压真空干燥,梯度升华纯化得精品。

[0038] 使用DE1-MS来识别该化合物,分子式 $C_{39}F_{15}N_9S_3$,检测值 $[M+1]^+ = 975.99$,计算值975.65。

[0039] 实施例2化合物2的合成

[0040] 用2-(4-(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈代替2-(4-(全氟)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈,按实施例1中化合物1的合成方法制备。使用DE1-MS来识别该化合物,分子式 $C_{42}F_{21}N_9S_3$,检测值 $[M+1]^+ = 1126.37$,计算值1125.67。

[0041] 实施例3化合物3的合成

[0042] 用2-(4-(4-氰基-2,3,5,6-四氟苯基)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈代替2-(4-(全氟)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈,按实施例1中化合物1的合成方法制备。使用DE1-MS来识别该化合物,分子式 $C_{42}F_{12}N_{12}S_3$,检测值 $[M+1]^+ = 997.82$,计算值996.71。

[0043] 实施例4化合物4的合成

[0044] 用2-(4-(2,3,5,6-四氟-4-硝基苯基)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈代替2-(4-(全氟)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈,按实施例1中化合物1的合成方法制备。使用DE1-MS来识别该化合物,分子式 $C_{39}F_{12}N_{12}O_6S_3$,检测值 $[M+1]^+ = 1057.29$,计算值1056.67。

[0045] 实施例5化合物5的合成

[0046] 用2-(4-(2,3,5,6-四氟-4-异氰酸酯苯基)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈代替2-(4-(全氟)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈,按实施例1中化合物1的合成方法制备。使用DE1-MS来识别该化合物,分子式 $C_{42}F_{12}N_{12}S_6$,检测值 $[M+1]^+ = 1093.47$,计算值1092.90。

[0047] 实施例6化合物6的合成

[0048] 用2-(4-(4-氯-2,3,5,6-四氟苯基)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈代替2-(4-(全氟)噻唑-2(5H)-亚基)丙二腈,按实施例1中化合物1的合成方法制备。使用DE1-MS来识别该化合物,分子式 $C_{39}Cl_3F_{12}N_9S_3$,检测值 $[M+1]^+ = 1026.47$,计算值1025.01。

[0049] 器件制备实施方式

[0050] 下面结合图1叙述。有机电致发光器件包括透明基板层1、阳极层2、空穴注入层3、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6、电子注入层7和阴极层8。

[0051] 有机电致发光器件中,以上各层从下至上按照透明基板层1、阳极层2、空穴注入层3、空穴传输层4、发光层5、电子传输层6、电子注入层7和阴极层8的结构顺序排列。

[0052] 制作这样的电致发光显示器件可使用所有已知的或未来有望开发出来的材料作为各层的材料,各层通过蒸镀法、旋涂法或浇铸法将材料制成薄膜。膜厚并无特别限定,通

常为2nm~5000nm。再者,将发光材料薄膜化的方法容易获得均匀的膜层、且不易生成针孔的经验而言,优选蒸镀法。蒸镀条件一般优选在舟皿,加热温度50℃~400℃、真空度 10^{-6} Pa~ 10^{-3} Pa、蒸镀速度0.01nm/s~50nm/s,基板温度-150℃~300℃、膜厚5nm~5um。

[0053] 阳极层2具有将空穴注入到空穴传输层4的功能,阳极层2通常由以下物质构成:如铝、金、银、镍、钯或铂等金属;如氧化铟、氧化锡、氧化锌、铟锡复合氧化物、铟锌复合氧化物等金属氧化物;如碘化铜等金属卤化物;炭黑;或部分导电高分子等。

[0054] 空穴注入层3用于促进空穴由阳极层2注入到发光层5,根据本发明的器件结构,空穴注入层3可使用由基质材料和本发明提供的OLED光电材料形成。其中,基质材料选自酞菁铜络合物(CuPc)、4,4',4''-三(N-3-甲基-N-苯基-胺基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-胺基)三苯胺(2-TNATA)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基-苯基)联苯胺(MeO-TPD)、(2,2',7,7'-四-(N,N-二苯胺)-9,9-螺二苈(螺-TTB)、三(三联苯-4-基)胺、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)中的一种。

[0055] 空穴传输层4是从阳极层2注入空穴的高效率并且能够有效地传输注入的空穴材料。因此,需要该材料的电离势低、对可见光的透过性高、空穴迁移率高、性质稳定,还需要在制备或使用不易产生的光成为阱(trap)的杂质。另外由于与发光层5相接触,需要空穴传输层4不使来自发光层5的光消光,且不与发光层5之间形成激基复合物而降低效率,常见的空穴传输材料可以举出以N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)为代表的含有两个以上的叔胺的芳香族二胺、三苯胺类具有星形放射结构的芳香胺类化合物、咪唑类衍生物等。

[0056] 发光层5由发光物质形成,其中,在施加了电场的电极之间,这种发光物质因空穴和电子的再结合而激发,从而表现出强发光。通常发光层5含有作为发光物质的掺杂型材料和基质材料。为了得到高效率电致发光器件,其发光层5可采用的一种掺杂材料,或采用多种掺杂材料。掺杂材料可为单纯的荧光或磷光材料,或由不同的荧光和磷光搭配组合而成,发光层5可为单一的发发光层材料,也可以为叠加在一起的复合发光层材料。

[0057] 发光层5的主体材料不但需要具备双极性的电荷传输性质,同时需要恰当的能阶,将激发能量有效地传递到客体发光材料,这一类的材料可以举出二苯乙烯基芳基衍生物、均二苯乙烯衍生物、咪唑衍生物、三芳基胺衍生物、葱衍生物、芘衍生物、六苯并苯衍生物等。

[0058] 相对于主体材料,客体材料的掺入重量优选为0.01%~20%。这一类的材料可以举出铷、钿、铂、铯、钡等金属配合物。

[0059] 组成上述电致发光器件的电子传输层6的材料,可由具备电子传输性质的电致发光材料中选择任意进行使用,这样的材料可以举出如1,3,5-三(1-萘基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPB1)等苯并咪唑类衍生物,三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)等金属配合物,2-(4'-叔丁基)-5-(4'-联苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)等噁二唑衍生物,4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)等二氮杂菲衍生物,三唑衍生物,喹啉衍生物,喹喔啉衍生物等。

[0060] 上述电致发光器件可使用的阴极层8材料可选用功函数小于4eV的金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物。其具体例为铝、钙、镁、锂、镁合金、铝合金等。为了高效地获取电致发光效果,较理想的是将电极的至少一者的透过率设为10%以上。阴极层8可通过干法如真空蒸镀、气相沉积或溅射形成。

[0061] 器件实施例及器件比较例

[0062] 通过器件实施例1-6和比较例1和2详细说明本发明所提供的化合物为材料,制备本发明提供的电致发光器件及其效果。其中,器件实施例1-6以本发明提供的化合物作为空穴注入层P型掺杂材料,并以比较例1和2证明其有益效果。

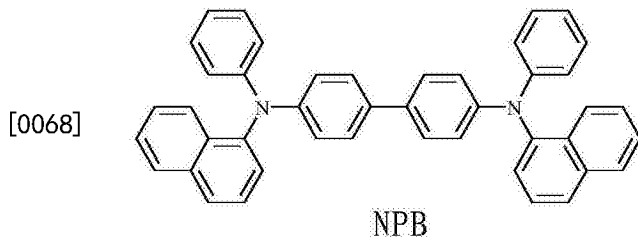
[0063] 另外,由于按照器件实施例1所提供的方法,选用本发明提供的化合物为空穴注入层的P型掺杂材料,即可制备,所以简述。

[0064] 器件实施例1

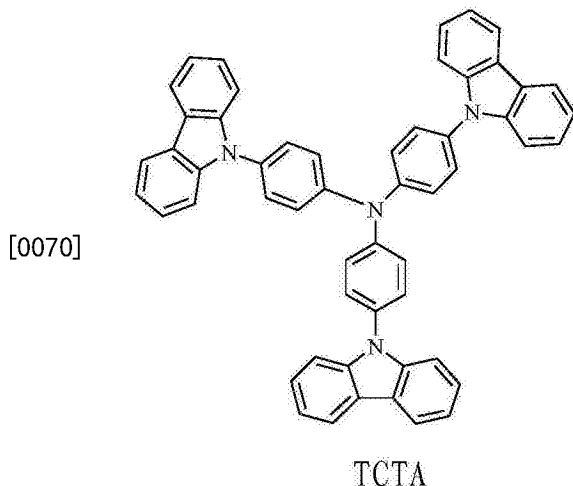
[0065] 结合器件的制备方法与说明书附图,并选用本发明提供的化合物用作空穴注入层掺杂材料,突出其在有机电致发光器件空穴注入层中的应用及效果。

[0066] a) 清洗透明基板层1上的阳极层2:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;

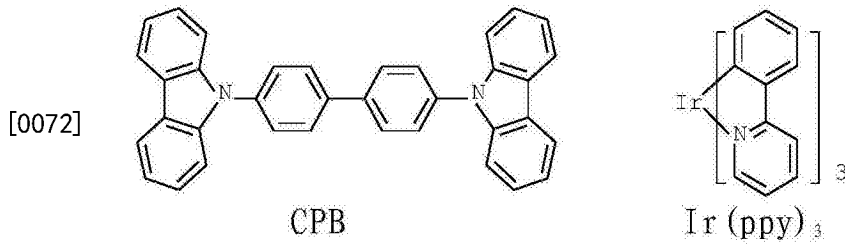
[0067] b) 在阳极层2上共同蒸镀空穴注入层3,NPB作为基质材料,本发明实施例1制备的化合物1作为掺杂材料,掺杂比为5%(化合物1的重量占化合物1与NPB总重量的5%),厚度为30nm;



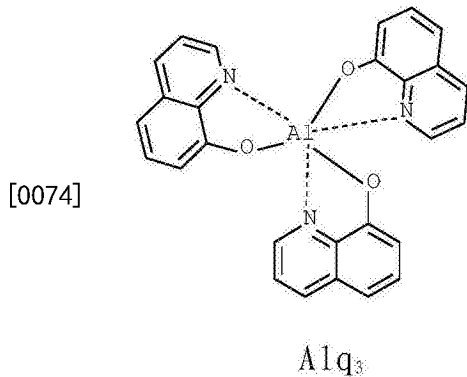
[0069] c) 在空穴注入层3之上,通过真空蒸镀方式蒸镀TCTA,其膜厚为10nm,这层有机材料作为空穴传输层4使用。



[0071] d) 在空穴传输层4之上共同蒸镀发光层5,CBP作为主体材料,1r(ppy)₃作为磷光掺杂材料,磷光材料掺杂比例为5%(磷光材料的质量占磷光材料与主体材料总重量的5%),厚度为30nm;



[0073] e) 在掺杂型发光层5化合物之上,通过真空蒸镀方式蒸镀化合物材料Alq₃,厚度为30nm,这层有机材料作为电子传输层6使用;



[0075] f) 在电子传输层6之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为0.5nm,该层为电子注入层7;

[0076] g) 在电子注入层7之上,真空蒸镀阴极Al层,厚度为100nm,该层为阴极层8。

[0077] 完成有机电致发光器件后,测量器件的驱动电压,量子效率、电流效率、功率效率和亮度,其结果在表1中。

[0078] 器件实施例2

[0079] 本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机电致发光器件中空穴注入层的掺杂材料变为本发明实施例2制备的化合物2,结果在表1中。

[0080] 器件实施例3

[0081] 本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机电致发光器件中空穴注入层的掺杂材料变为本发明实施例3制备的化合物3,结果显示在表1中。

[0082] 器件实施例4

[0083] 本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机电致发光器件中空穴注入层的掺杂材料变为本发明实施例4制备的化合物4,结果在表1中。

[0084] 器件实施例5

[0085] 本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机电致发光器件中空穴注入层的掺杂材料变为本发明实施例5制备的化合物5,结果在表1中。

[0086] 器件实施例6

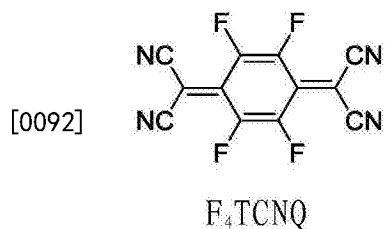
[0087] 本实施例与器件实施例1的不同之处在于:有机电致发光器件中空穴注入层的掺杂材料变为本发明实施例6制备的化合物6为材料,结果在表1中。

[0088] 器件比较例1

[0089] 器件比较例1和器件实施例1不同的是:有机电致发光器件的空穴注入层3只有NPB作为空穴注入材料,不掺杂任何掺杂剂制作空穴注入层。

[0090] 器件比较例2

[0091] 器件比较例1和器件实施例1不同的是：有机电致发光器件的空穴注入层3以NPB作为基质材料，掺杂5%的F₄TCNQ，代替本发明化合物制作空穴注入层。



[0093] 器件比较例1和2所制作的有机电致发光器件的结果在表1中。

[0094] 表1

编号	驱动电压	发光效率			
		量子效率%	电流效率 (Cd/A)	功率效率 (lm/W)	亮度 (Cd/m ²)
器件实施例 1	4.4	6.42	5.59	3.89	559
器件实施例 2	4.5	6.21	5.42	3.92	542
器件实施例 3	4.2	6.77	5.91	4.17	601
[0095] 器件实施例 4	4.6	6.38	5.47	3.96	548
器件实施例 5	4.5	6.44	5.61	4.02	556
器件实施例 6	4.8	6.13	5.38	3.92	532
器件比较例 1	5.9	5.38	4.58	2.33	458
器件比较例 2	5.3	5.79	5.02	3.57	511

[0096] 由表1的结果来看，本发明所述光电材料应用于电致发光器件制作，获得良好的表现，本发明所述材料作为电致发光器件的空穴注入层P型掺杂材料使用，无论是效率、亮度和驱动电压比已知电致发光材料获得明显改善，特别是器件的驱动电压大幅降低。

[0097] 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。

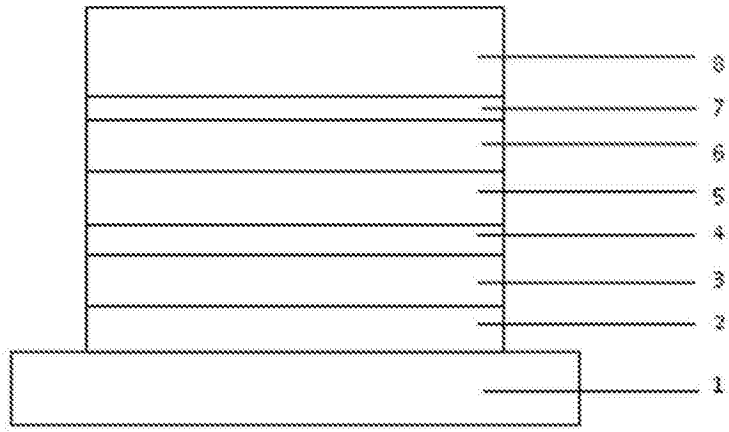
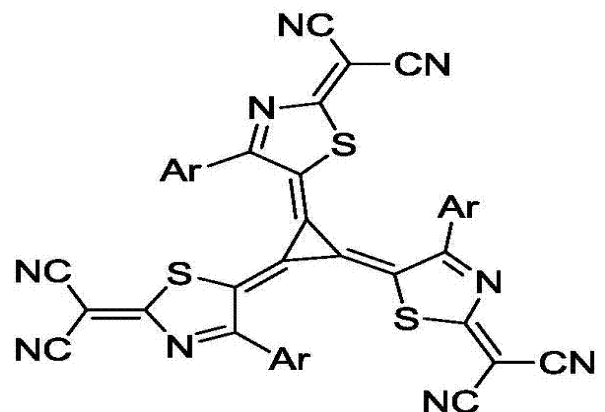


图1

专利名称(译)	一种OLED光电材料及其应用		
公开(公告)号	CN105176519B	公开(公告)日	2017-06-27
申请号	CN201510552158.4	申请日	2015-09-01
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	林存生 付文岗 慈振华 孙虎 张江峰 胡葆华		
发明人	林存生 付文岗 慈振华 孙虎 张江峰 胡葆华		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
代理人(译)	杨立 王丹		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN105176519A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种OLED光电材料及其应用，所述OLED光电材料以3-轴烯为母核，通过结合含有强吸电子的噻唑结构，形成一种具有较高热稳定性能的光电材料。使用本发明所述的光电材料制造OLED器件，可实现高亮度，高效率，低电压的效果，本发明提供的光电材料可作为OLED器件的P型掺杂材料使用。



通式 1