

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101863914 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 20

(21) 申请号 201010190361. 9

(22) 申请日 2010. 05. 28

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

(72) 发明人 杨楚罗 龚少龙 秦金贵

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 42222

代理人 张火春

(51) Int. Cl.

C07F 7/10(2006. 01)

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

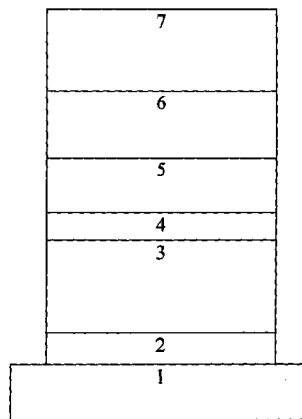
一种磷光主体材料及其应用

(57) 摘要

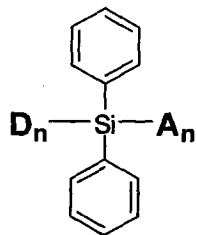
本发明公开了一种同时具有高三线态能级和双极载流子传输性能的材料,其既含具有空穴传输性能的咪唑或三苯胺类单元 D_n ,又含具有电子传输性能的苯并咪唑或噻二唑类单元 A_n ,通过硅桥联的方式连接,结构如下式所示:



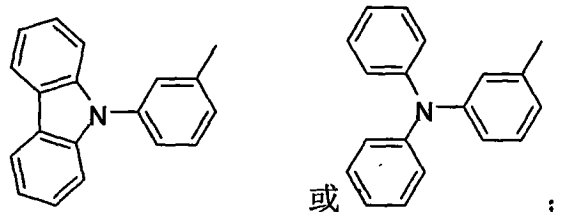
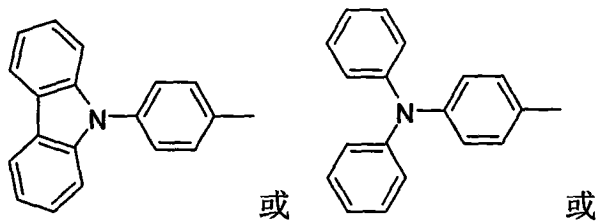
易行,适于广泛应用。由本发明主体材料制作的电致磷光器件,具有高效率、高亮度和低效率衰减的电致发光性能,可广泛应用于有机电致发光领域。



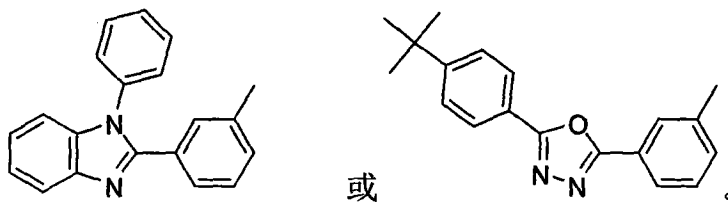
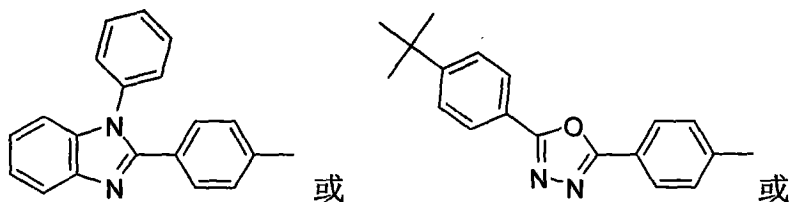
1. 一种电致发光主体材料,包含具有空穴传输性能的单元 D_n 和具有电子传输性能的单元 A_n ,其特征在于:具有空穴传输性能的单元和具有电子传输性能的单元通过硅桥联的方式连接,结构如下式所示:



其中, D_n 为

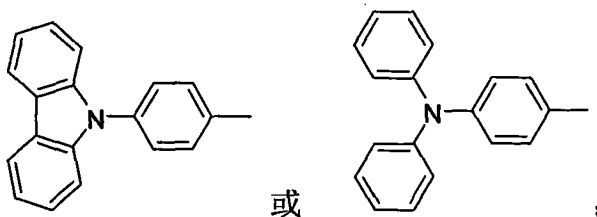


A_n 为

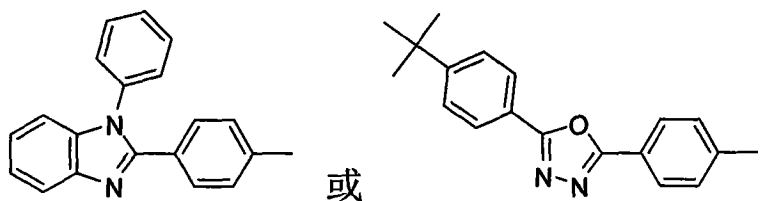


2. 如权利要求 1 所述的电致发光主体材料,其特征在于:

D_n 为

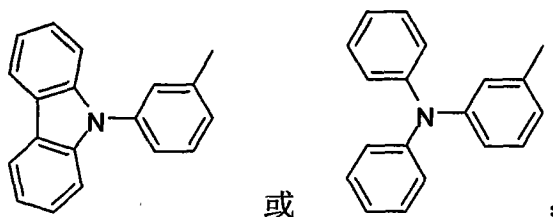


A_n 为

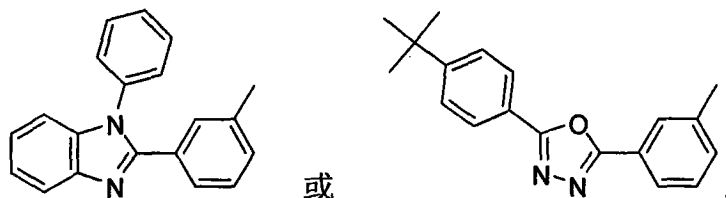


3. 如权利要求 1 所述的电致发光主体材料,其特征在於:

D_n 为



A_n 为



4. 如权利要求 1 所述的电致发光主体材料用作电致发光中磷光材料的主体。

5. 一种电致磷光器件,包括玻璃,附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层,与空穴注入层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的电子阻挡层,与电子阻挡层贴合的发光层,与发光层贴合的电子传输层,与电子传输层贴合的阴极层,发光层由主体材料和掺杂材料组成,其特征在於:发光层的主体材料为如权利要求 1 所述的电致发光主体材料。

6. 如权利要求 5 所述的电致磷光器件,其特征在於:掺杂材料为发蓝光的 Firpic、发绿光的 Ir(ppy)₂(acac) 或者发橙光的 Ir(fbi)₂(acac)。

一种磷光主体材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷光主体材料及其在电致发光领域的应用,属于发光材料领域。

背景技术

[0002] 自 1987 年柯达公司 C. W. Tang 等人首次报道通过真空蒸镀方法制备出以 Alq_3 为发光材料的双层器件结构以来,有机电致发光就得到了人们的极大关注。有机电致发光可以分为荧光和磷光电致发光,而磷光材料的电致发光可以利用全部激子的能量,具有更大的优越性。

[0003] 现在的磷光电致发光器件中大多采用主客体结构,即将磷光发射物质以一定的浓度掺杂在主体物质中,以避免浓度淬灭和三重态-三重态的湮灭,提高磷光发射效率。

[0004] 2003 年 Forrest 和 Thompson 等 (R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. -J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M E Thompson, Appl Phys Let, 2003, 82, 2422) 将蓝色磷光材料 FIrpic 以 6wt% 的浓度掺杂在 3,5-N,N'-二咔唑-苯 (mCP) 的主体材料中,获得的蓝光 OLED 最大外量子效率达 7.5%,功率效率达 7.9lm/W。

[0005] 2003 年 Tokito 等 (S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569) 将 FIrpic 掺杂在 4,4'-二(9-咔唑)-2,2'-二甲基-联苯,获得器件最大外量子效率达 10.4%,功率效率达 10.5lm/W。

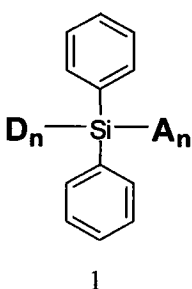
[0006] 近年来,绿光和红光的磷光电致发光器件获得了能够用于实用的高效率;然而,蓝光电致磷光的发展则相对滞后。其中,重要的原因之一是缺少同时具有高三线态能级和双极载流子传输性能的主体材料。

发明内容

[0007] 本发明要解决的问题在于针对现有技术的不足,提供一种同时具有高三线态能级和双极载流子传输性能的材料。

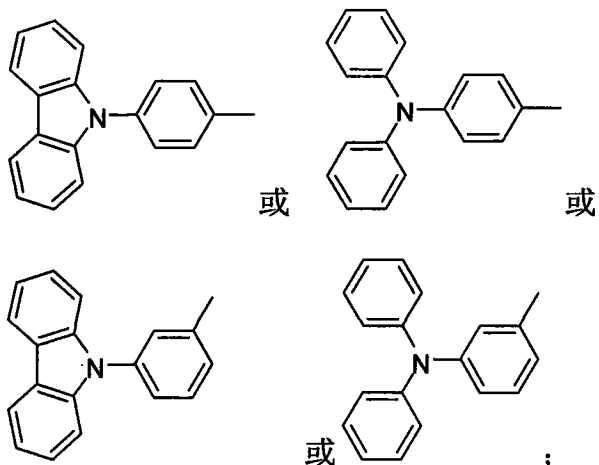
[0008] 本发明采用的技术方案是:一种电致发光主体材料,包含具有空穴传输性能的单元 D_n 和具有电子传输性能的单元 A_n ,具有空穴传输性能的单元和具有电子传输性能的单元通过硅桥联的方式连接,结构如下式所示:

[0009]



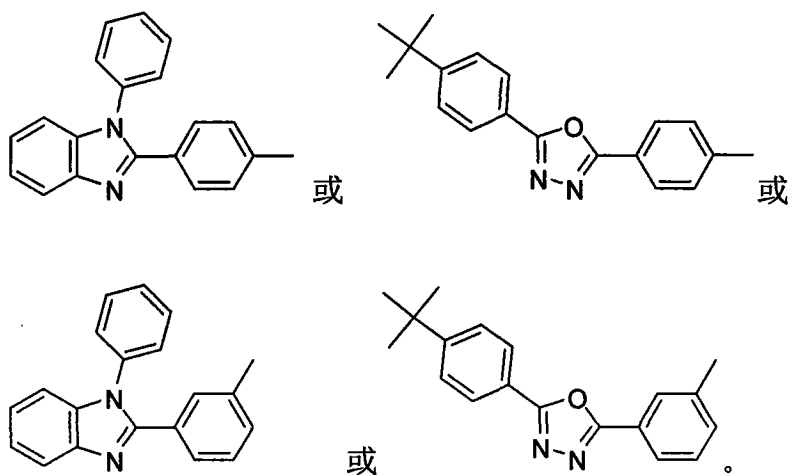
[0010] 其中, D_n 为

[0011]



[0012] A_n 为

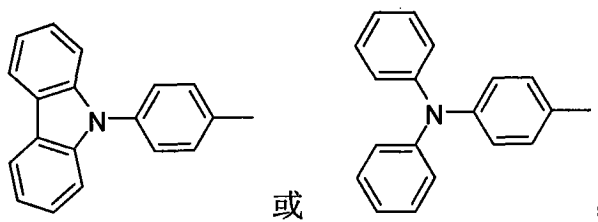
[0013]



[0014] 作为上述方案的优选，

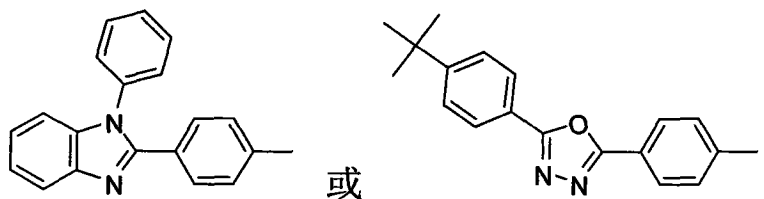
[0015] D_n 为

[0016]



[0017] A_n 为

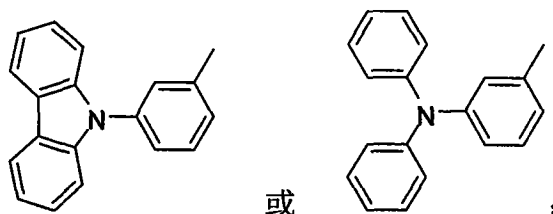
[0018]



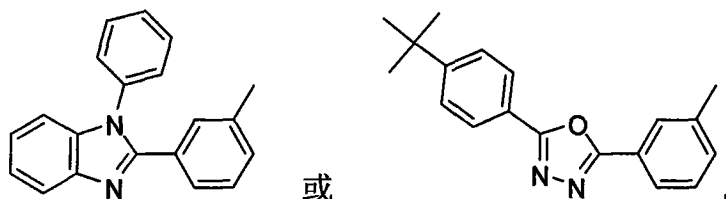
[0019] 作为上述方案的另一个优选，

[0020] D_n 为

[0021]

[0022] A_n 为

[0023]



[0024] 上述材料可以用作电致发光中磷光材料的主体。

[0025] 本发明还涉及一种电致发光器件,包括玻璃,附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层,与空穴注入层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的电子阻挡层,与电子阻挡层贴合的发光层,与发光层贴合的电子传输层,与电子传输层贴合的阴极层,发光层由主体材料和掺杂材料组成,发光层的主体材料为式(1)所述的化合物,掺杂材料为常见的具有环金属配体的铱配合物,如发蓝光的 FIrpic , 绿光的 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 或者发橙光的 $\text{Ir}(\text{fbi})_2(\text{acac})$ 。掺杂比例: FIrpic 为 8wt%, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{acac})$ 为 9wt%, $\text{Ir}(\text{fbi})_2(\text{acac})$ 为 8wt%。

[0026] 本发明的主体材料应用于电致磷光器件中,可获得高效的电致发光性能。本发明以 FIrpic 为客体制备的蓝光电致磷光器件,最大亮度达 17798 坎特拉每平方米,最大发光效率可达 35.1 坎特拉每安培,接近目前单发光层器件电流效率最高值;以 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 为客体制备的绿光电致磷光器件,最大亮度达 48065 坎特拉每平方米,最大发光效率可达 86.9 坎特拉每安培,是目前单发光层器件效果最好之一;以 $\text{Ir}(\text{fbi})_2(\text{acac})$ 客体制备的橙光电致磷光器件,最大亮度达 47757 坎特拉每平方米,最大发光效率可达 57.8 坎特拉每安培,是同类器件中性能最好的。由此可见,本发明具有有益的技术效果。

附图说明

[0027] 图 1 本发明实施例 1 所得主体材料 4-[4-(1-苯基苯并咪唑-2-基)-二苯基硅]苯基-二苯胺的紫外-可见吸收光谱图;

[0028] 图 2 本发明实施例 1 所得主体材料 4-[4-(1-苯基苯并咪唑-2-基)-二苯基硅]苯基-二苯胺的光致发光图;

[0029] 图 3 本发明的电致发光器件结构示意图;

[0030] 图 4 本发明的电致发光器件的发射光谱。

具体实施方式

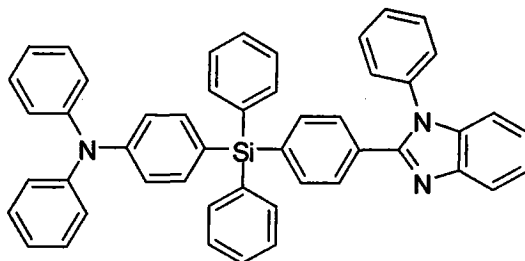
[0031] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明,其目的在于帮助更好的理解本发明的内容,但这些具体实施方案不以任何方式限制本发明的保护范围。本实施方案所用的

原料为已知化合物,可在市场上购得,或可用本领域已知的方法合成。

[0032] 实施例 1

[0033] 4-[4-(1-苯基苯并咪唑-2-)苯基-二苯基硅]苯基-二苯胺(简称为 Host1,结构式如下)的制备

[0034]

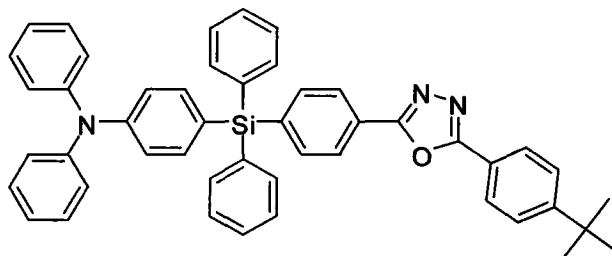


[0035] 将 1.82 克 1-苯基-2-[4-(4-溴苯基-二苯基硅)苯基]苯并咪唑,0.54 克二苯胺,13.5 毫克醋酸钨,52.2 毫克三叔丁基磷四氟硼酸盐和 0.35 克叔丁醇钠加入 50 毫升烧瓶中,加入 20 毫升甲苯,氩气保护下回流 24 小时,冷却后倒入饱和氯化铵水溶液中,二氯甲烷萃取,盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,粗产品用乙酸乙酯/石油醚=1:5 柱层析,旋干即得产品。产率 72%。 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.35 (d, 1H), 7.80 (d, 2H), 7.67-7.57 (m, 6H), 7.52-7.34 (m, 12H), 7.32-7.27 (m, 8H), 7.14 (d, 4H), 7.07-7.00 (m, 4H). MS (ESI): m/z 696 [M^+H]. 如图 1 所示为该材料的紫外-可见吸收光谱图;如图 2 所示为该材料的光致发光图。

[0036] 实施例 2

[0037] 4-{4-[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-]苯基-二苯基硅}苯基二苯胺(简称为 Host2,结构式如下)的制备

[0038]

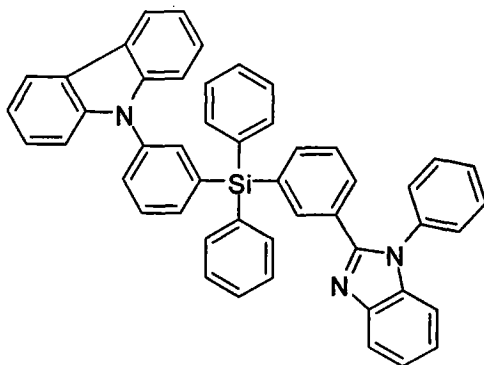


[0039] 将 1.48 克 2-[4-(4-溴苯基-二苯基硅)苯基]-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑,0.44 克二苯胺,11 毫克醋酸钨,42 毫克三叔丁基磷四氟硼酸盐和 0.28 克叔丁醇钠加入 50 毫升烧瓶中,加入 20 毫升甲苯,氩气保护下回流 24 小时,冷却后倒入饱和氯化铵水溶液中,二氯甲烷萃取,盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,粗产品用乙酸乙酯/石油醚=1:5 柱层析,旋干即得产品。产率 73%。 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 8.12 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.60-7.54 (m, 6H), 7.46-7.38 (m, 8H), 7.30-7.27 (m, 4H), 7.15 (d, 4H), 7.06-7.03 (m, 4H), 1.37 (s, 9H). MS (ESI): m/z 704 [M^+H].

[0040] 实施例 3

[0041] 9-{3-[3-(1-苯基苯并咪唑-2-)苯基二苯基硅]苯基}咪唑(简称为 Host3,结构式如下)的制备

[0042]

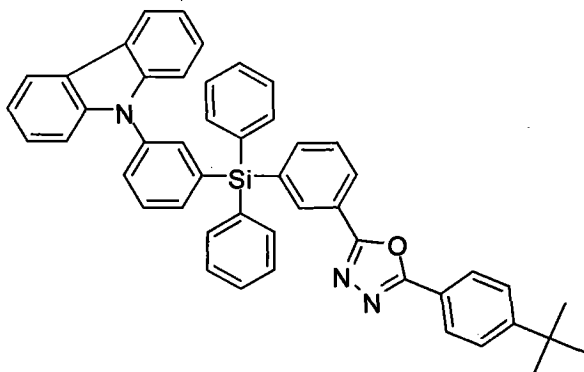


[0043] 将 1.7 克 1-苯基-2-[3-(3-溴苯基-二苯基硅)苯基]苯并咪唑, 0.50 克咪唑, 13 毫克醋酸钨, 48 毫克三叔丁基磷四氟硼酸盐和 0.32 克叔丁醇钠加入 50 毫升烧瓶中, 加入 20 毫升甲苯, 氩气保护下回流 24 小时, 冷却后倒入饱和氯化铵水溶液中, 二氯甲烷萃取, 盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干, 粗产品用乙酸乙酯/石油醚 = 1 : 5 柱层析, 旋干即得产品。产率 78%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ [ppm] : 8.11 (d, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.62-7.56 (m, 5H), 7.49-7.42 (m, 7H), 7.38-7.30 (m, 8H), 7.24-7.16 (m, 6H), 7.07-7.04 (m, 5H). MS (ESI) : m/z 694 [M⁺+H]。

[0044] 实施例 4

[0045] 9-[3-{3-[5-(4-叔丁基)-1,3,4-噁二唑-2-]苯基-二苯基硅}苯基]咪唑 (简称为 Host4, 结构式如下) 的制备

[0046]



[0047] 将 1.72 克 2-[3-(3-溴苯基-二苯基硅)苯基]-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑, 0.50 克咪唑, 13 毫克醋酸钨, 48 毫克三叔丁基磷四氟硼酸盐和 0.32 克叔丁醇钠加入 50 毫升烧瓶中, 加入 20 毫升甲苯, 氩气保护下回流 24 小时, 冷却后倒入饱和氯化铵水溶液中, 二氯甲烷萃取, 盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干, 粗产品用乙酸乙酯/石油醚 = 1 : 5 柱层析, 旋干即得产品。产率 72%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ [ppm] : 8.41 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.10 (d, 2H), 7.97 (d, 2H), 7.82-7.77 (m, 2H), 7.67-7.65 (m, 6H), 7.59-7.54 (m, 2H), 7.52-7.39 (m, 9H), 7.36-7.31 (m, 2H), 7.24-7.22 (m, 3H), 1.36 (s, 9H). MS (ESI) : m/z 702 [M⁺+H]。

[0048] 实施例 5 电致磷光器件的制备

[0049] 如图 3 所示, 本发明的双极载流子传输材料作为发光层主体的电致磷光器件, 包括玻璃和导电玻璃 (ITO) 衬底层 1, 空穴注入层 2 (三氧化钼 MoO₃), 空穴传输层 3 (4,4'-二(N-苯基-N-萘基)-联苯 NPB), 电子阻挡层 4 (4,4',4''-三(N-咪唑)三苯胺 TCTA) 发光

层 5 (权利要求 1 所述主体材料掺杂权利要求 2 所述的磷光铱配合物), 电子传输层 6 (1, 3, 5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯 TPBI), 阴极层 7 (氟化锂 / 铝)。

[0050] 电致发光器件按本领域已知方法制作, 如按参考文献 (Adv. Mater. 2004, 16, 537.) 公开的方法制作。具体方法为: 在高真空条件下, 在经过清洗的导电玻璃 (ITO) 衬底上依次蒸镀 10nm 的 MoO_3 , 80nm 的 NPB, 5nm 的 TCTA, 20nm 的发光层, 40nm 的 TPBI, 1nm 的 LiF 和 100nm 的 Al。用该方法制得如图 3 所示的器件, 各种器件的结构如下:

[0051] 器件 1 (D1):

[0052] ITO/ MoO_3 (10nm) /NPB (80nm) /TCTA (5nm) /Host1 :FIrpic (8wt %, 20nm) /TPBI (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0053] 器件 2 (D2):

[0054] ITO/ MoO_3 (10nm) /NPB (80nm) /TCTA (5nm) /Host1 :Ir(ppy)₂(acac) (9wt %, 20nm) /TPBI (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0055] 器件 3 (D3):

[0056] ITO/ MoO_3 (10nm) /NPB (80nm) /TCTA (5nm) /Host1 :Ir(fbi)₂(acac) (9wt %, 20nm) /TPBI (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0057] 器件 4 (D4):

[0058] ITO/ MoO_3 (10nm) /NPB (80nm) /TCTA (5nm) /Host2 :FIrpic (8wt %, 20nm) /TPBI (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0059] 器件 5 (D5):

[0060] ITO/ MoO_3 (10nm) /NPB (80nm) /TCTA (5nm) /Host2 :Ir(ppy)₂(acac) (9wt %, 20nm) /TPBI (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0061] 器件 6 (D6):

[0062] ITO/ MoO_3 (10nm) /NPB (80nm) /TCTA (5nm) /Host2 :Ir(fbi)₂(acac) (9wt %, 20nm) /TPBI (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0063] 器件的电流 - 亮度 - 电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统 (Keithley 2400 Sourcemeeter, Keithley 2000 Currentmeter) 完成的, 电致发光光谱是由法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量的, 所有测量均在室温大气中完成。器件的性能数据见下表:

器件	最高亮度	最高电流效率	最高功率效率	发光光谱
	cd/m ²	cd/A	Lm/W	
器件 1	17798	35.1	26.1	见图 4
器件 2	48065	86.9	72.4	-
[0064] 器件 3	47757	57.8	51.9	见图 4
器件 4	26439	36.9	31.4	-
器件 5	48331	75.5	77.8	见图 4
器件 6	45417	52.4	48.7	-

[0065] 制备的器件 1 发射蓝光,电致发光性能远远高于对比文献 (Appl Phys Let, 2003, 82, 2422 和 Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569), 其最大电流效率高达 35.1 坎特拉每安培, 接近目前单发光层器件电流效率最高值; 制备的绿光器件 2 最大电流效率达 86.9cd/A, 最大功率效率达 72.4lm/W, 是目前单发光层器件效果最好之一; 制备的橙光器件 3 最大电流效率达 57.8cd/A, 最大功率效率达 51.9lm/W, 是目前单发光层器件效率最高值。因此, 与其他主体材料相比, 本发明将具有空穴传输性能的咔唑或三苯胺单元和具有电子传输性能的苯并咪唑或噁二唑单元通过硅桥联的方式连接, 制备了一类同时具有较高三线态能级和双极载流子传输性能的主体材料, 有利于器件中载流子的平衡, 获得了优良的电致发光性能, 有利于开发高效全彩显示器。

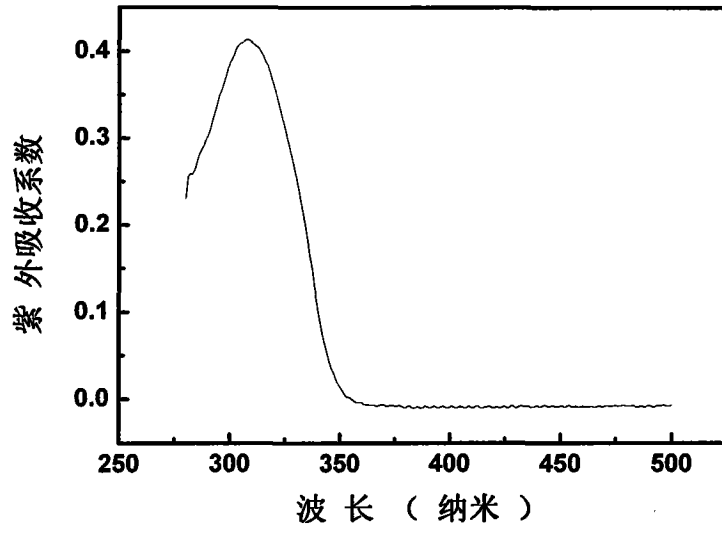


图 1

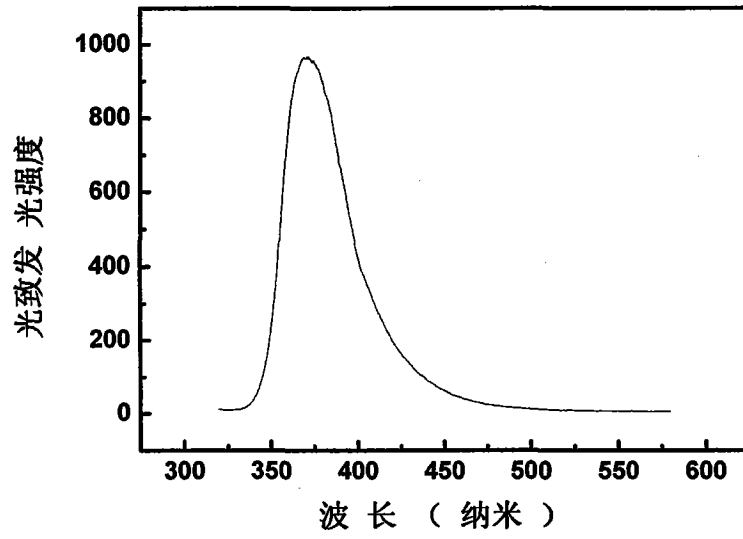


图 2

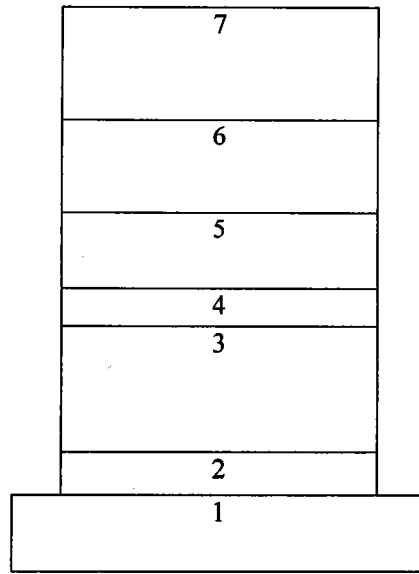


图 3

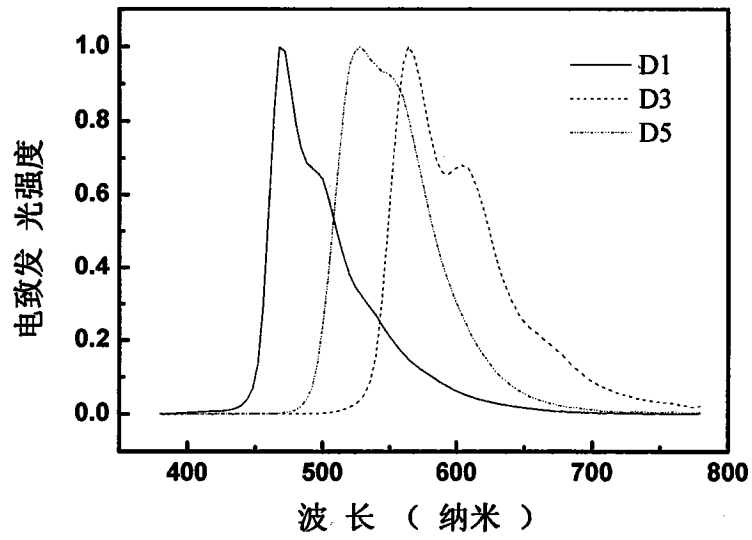


图 4