



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105399749 B

(45)授权公告日 2017. 10. 10

(21)申请号 201510689996.6

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2015.10.21

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105399749 A

KR 10-2010-0097797 A, 2010.09.06, 全文.

JP 特开2010-215759 A, 2010.09.30, 全文.

KR 10-2010-0111982 A, 2010.10.18, 全文.

JP 特开2011-162694 A, 2011.08.25, 全文.

CN 103755711 A, 2014.04.30, 全文.

CN 102482222 A, 2012.05.30, 全文.

丁磊 等. 一种新型双空穴注入层微腔OLED. 《液晶与显示》. 2011, 第26卷(第4期), 第496-500页.

张静 等. HAT-CN作为空穴注入层的高效白色荧光有机电致发光二极管. 《液晶与显示》. 2011, 第26卷(第4期), 第490-495页.

(43)申请公布日 2016.03.16

(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 刘英瑞 石宇 林存生 高自良

杨腾 李韶涛

(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

审查员 吴永英

(51) Int. Cl.

C07D 487/22(2006.01)

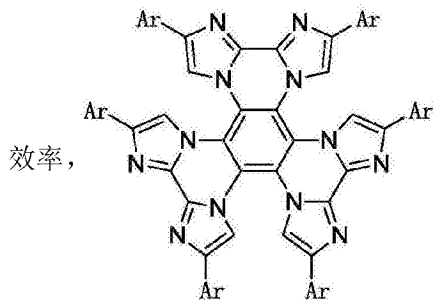
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

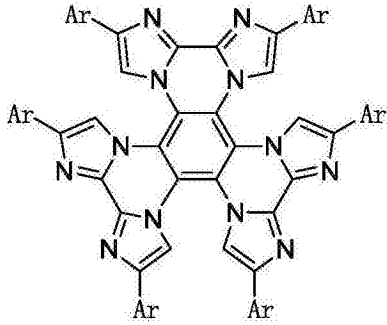
一种新型OLED电子传输材料及其应用

(57)摘要

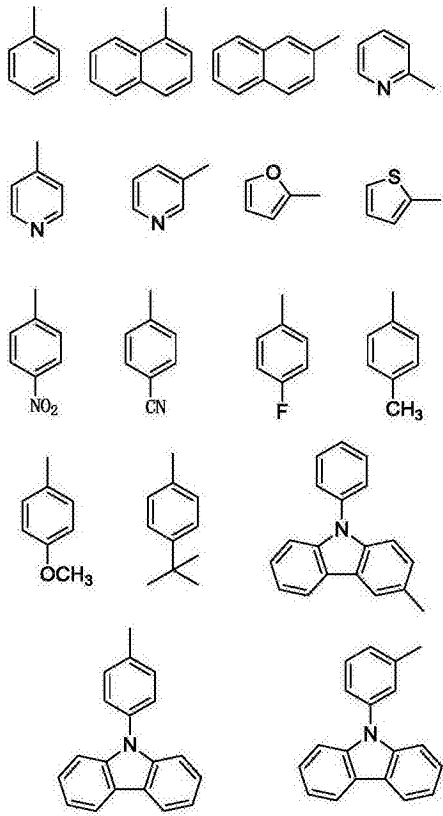
本发明涉及一种新型OLED电子传输材料及其应用,所述新型OLED电子传输材料具有如下所示的结构通式,其中,Ar为芳香基团。本发明提供的新型OLED电子传输材料性质稳定,具有高载流子迁移率,可用于OLED器件的电子传输层,所应用的OLED器件能明显的降低驱动电压,提高电流效率,



1. 一种新型OLED电子传输材料,其特征在于,具有如下所示的结构通式:



其中,所述Ar为下列结构式中的一种:



2. 一种新型OLED电子传输材料的应用,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所述的新型OLED电子传输材料。

## 一种新型OLED电子传输材料及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型OLED电子传输材料及其应用,属于光电化学领域。

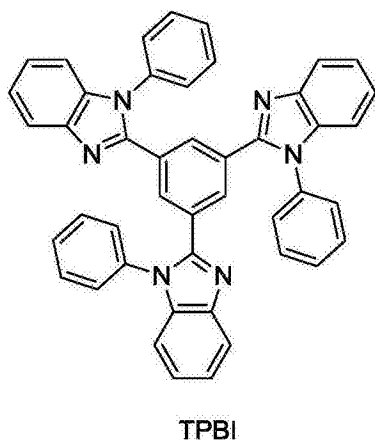
### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLED)的起源可以追溯到二十世纪六十年代,Pope等人以蒽单晶外加直流电压而使其发光,但因驱动电压高(100V)且发光亮度和效率都比较低,没有引起太多的重视。随着技术不断改进,在1987年Kodak公司的C.W.Tang等人以8-羟基喹啉铝( $Alq_3$ )为发光材料,采用真空蒸镀的方法制成了双层夹心结构OLED器件,启亮电压仅有几伏特,亮度最高可达 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ ,标志OLED朝向实用化迈出了重要的一步,成为有机电致发光领域的一个重要里程碑。

[0003] 电子传输层是有机电致发光器件中必不可少的组成部分,通常来说,电子传输材料都具有大的共轭结构的平面芳香族化合物,它们大多具有较好的电子接受能力,同时在一定的正向偏压下又可以有效的传递电子(有机电致发光材料与器件导论,黄春辉、李富有、黄维,143)。目前可用的电子传输材料主要有8-羟基喹啉铝类化合物,恶二唑类化合物,咪唑类化合物,恶唑类化合物,三唑类化合物,含氮六元杂环类,全氟化类电子传输材料,有机硅类电子传输材料等。

[0004] 要设计一个能使有机电致发光器件效率显著提升的电子传输材料,需具备以下性质:具有可逆的电化学还原和较高的还原电位;需要有合适的HOMO和LUMO使电子有最小的注入能隙,以降低起始和操作电压;需要有较高的电子移动率;具有好的玻璃转化温度和热稳定性;具有非结晶性的薄膜。(有机电致发光与元件,陈金鑫、黄孝文著,52页)。

[0005] 树枝状分子TPBI由柯达公司制备[US patent 5646948],相比于 $Alq_3$ ,它有较小的LUMO值(2.7eV)和较大的HOMO值(6.7eV),同时,由于它具有较大的能隙,所以可以被用作蓝光OLED的主体发光材料。由于TPBI具有很大的HOMO值,且具有极佳的空穴阻挡能力,所以常被用作电子传递兼空穴阻挡材料。所以,开发新型的咪唑类化合物有利于制备得到效率更高的OLED器件。



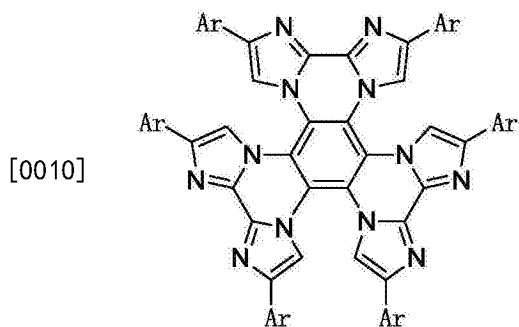
[0006]

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是提供一种新型OLED电子传输材料及其应用,具体就是提供一种类HAT-CN(2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯)的咪唑多聚衍生物,及其作为电子传输材料在有机电致发光器件中的应用。

[0008] 类HAT-CN的咪唑多聚衍生物分子内含有多个苯并咪唑基团,整个分子为一个大的共轭平面结构,该共轭平面很好的提高了电子流动性,而咪唑基团具有低的还原电位有利于接受电子,从而有利于电子传输,可以提高此类化合物的电荷迁移能力,使其具有良好的电子传输性能。此外,分子结构的对称性可以增加分子堆叠的规整性,可以提高化合物载流子迁移率。因此本化合物具有较高的电子传输性能,成膜性好,在室温下具有较好的稳定性,所应用的器件也具有较好的稳定性。

[0009] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种新型OLED电子传输材料,具有如下所示的结构通式:

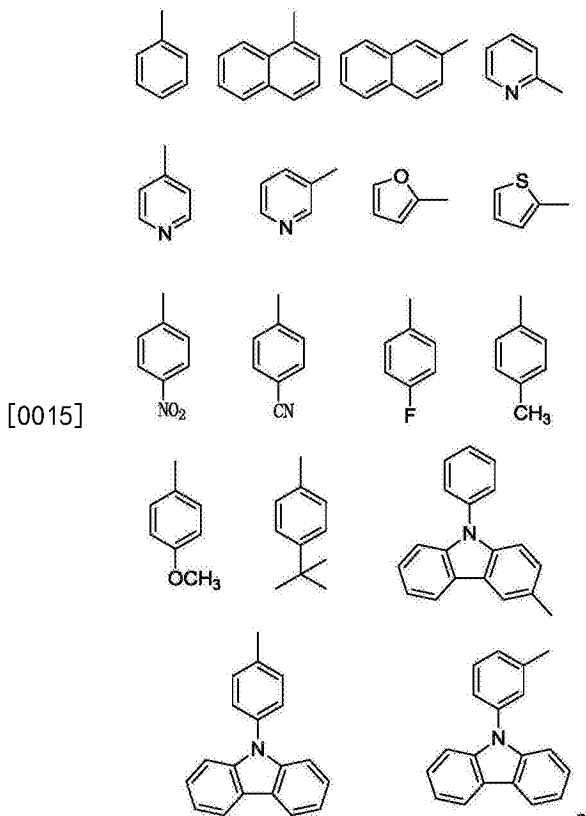


[0011] 其中,Ar为芳香基团。

[0012] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0013] 进一步,所述Ar为含有取代基或不含取代基的苯环、萘环、呋喃环、噻吩环、咪唑中的一种。

[0014] 进一步,所述Ar为下列结构式中的一种:



[0016] 当Ar为上述取代基时,化合物较容易制备得到,成本较低,化合物分子具有较好的载流子迁移率,显示出较好的电子传输性能。

[0017] 本发明还提供了一种新型OLED电子传输材料的制备方法,包括:由HAT-CN出发,首先制备2,3,6,7,10,11-六酰胺-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯,2,3,6,7,10,11-六酰胺-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯经霍夫曼消除制备得到中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯,2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯与 $\alpha$ -溴代芳香酮反应,得到目标分子。

[0018] 本发明还提供一种新型OLED电子传输材料的应用,在有机电致发光器件中,至少有一个功能层含有上述的新型OLED电子传输材料。

[0019] 本发明还提供一种有机电致发光器件,包括构成一对电极的阳极层和阴极层,以及在阳极层和阴极层之间的发光层和电子传输层,所述电子传输层含有上述新型OLED电子传输材料。

[0020] 本发明提供的新型OLED电子传输材料具有较高的电子传输性能,成膜性好,在室温下具有较好的稳定性,因此可以降低驱动电压,易成膜的特征使得制造成本更低,在室温下较好的稳定性使得器件工作更加稳定,实用寿命较长。

## 附图说明

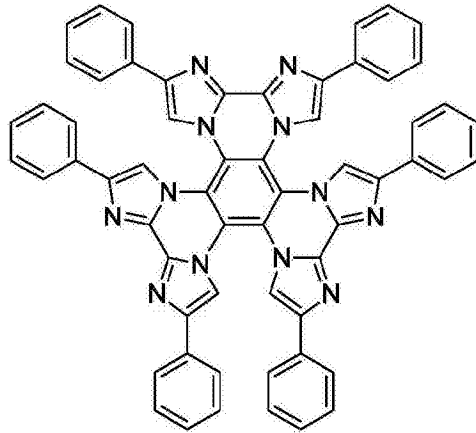
[0021] 图1为本发明提供的一种有机电致发光器件的结构示意图。

[0022] 附图中,各标号所代表的部件如下:

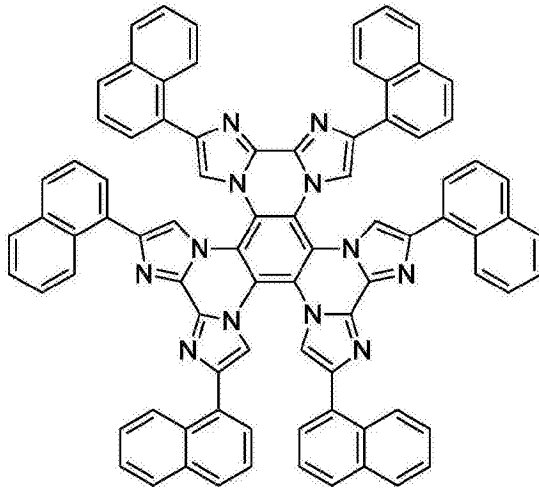
[0023] 1、玻璃基板,2、阳极层,3、空穴传输层,4、发光层,5、电子传输层,6、阴极层。

## 具体实施方式

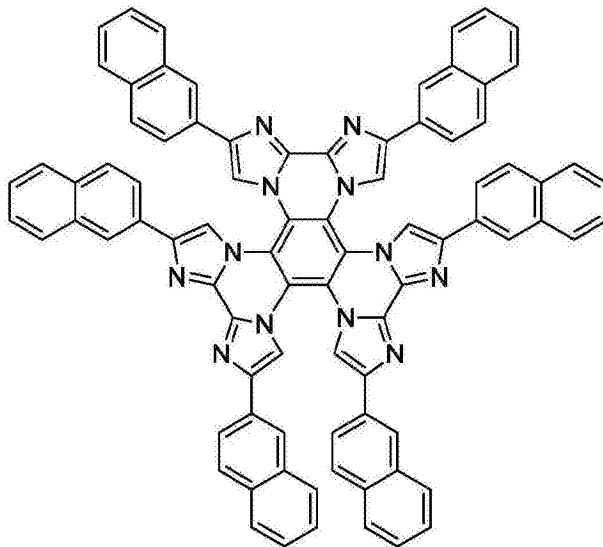
[0024] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。



1-1

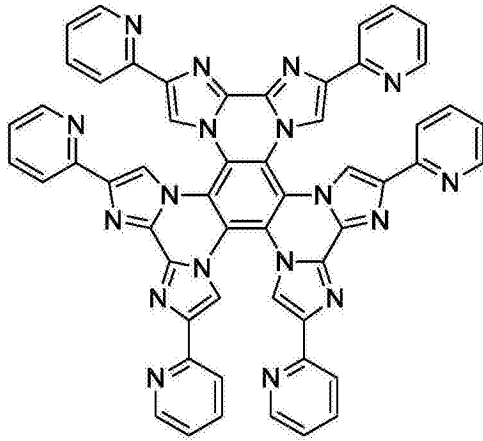


1-2



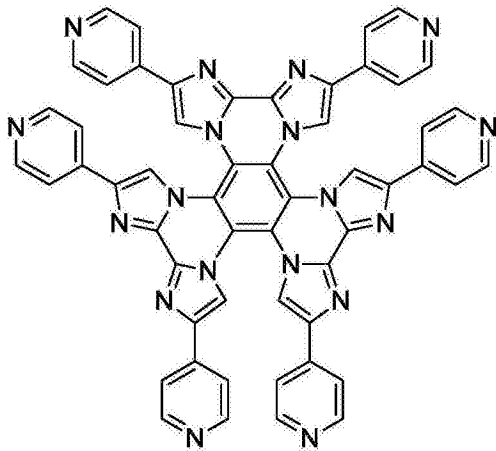
1-3

[0025]

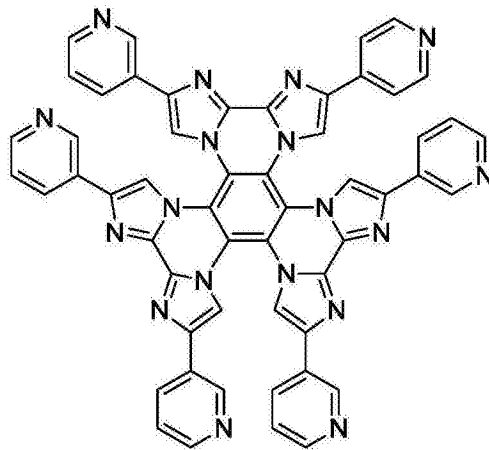


1-4

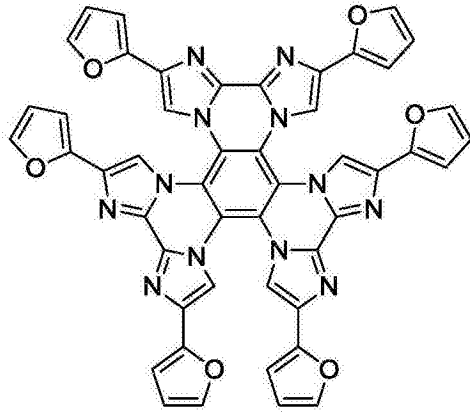
[0026]



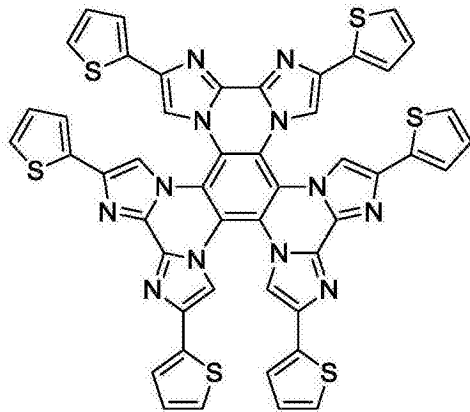
1-5



1-6

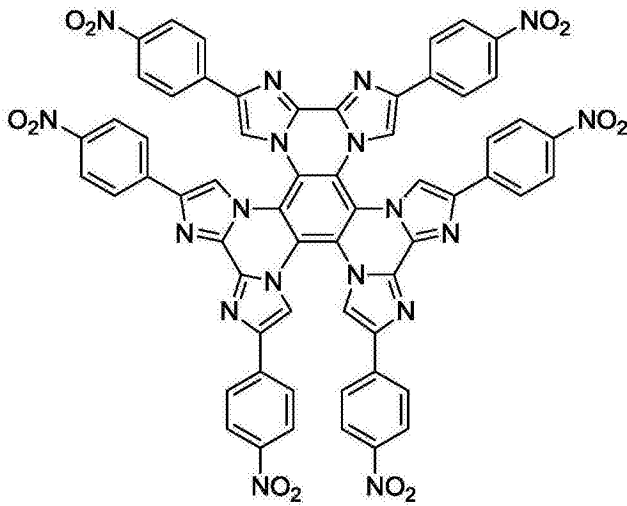


1-7



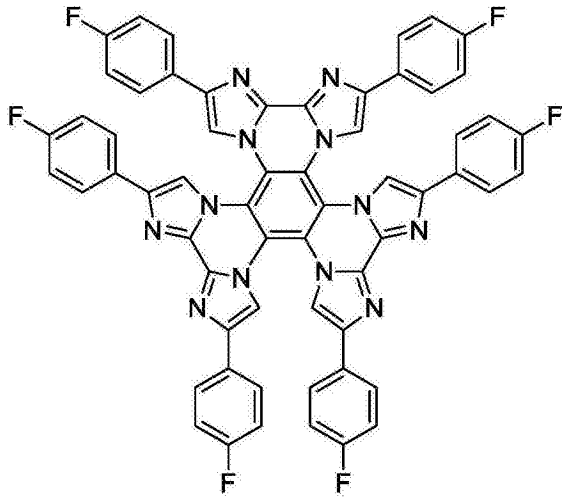
[0027]

1-8

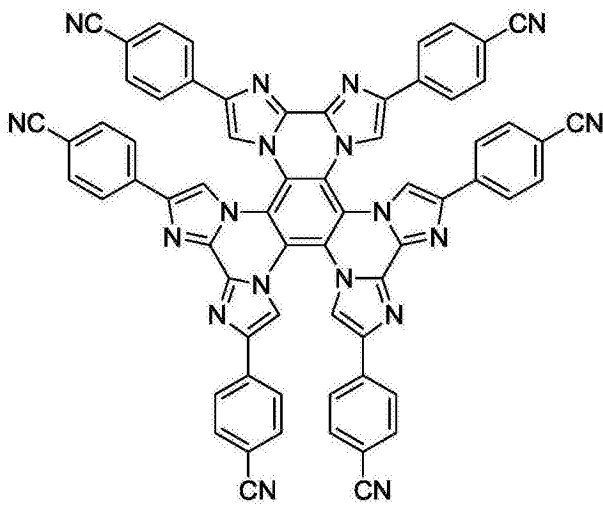


1-9



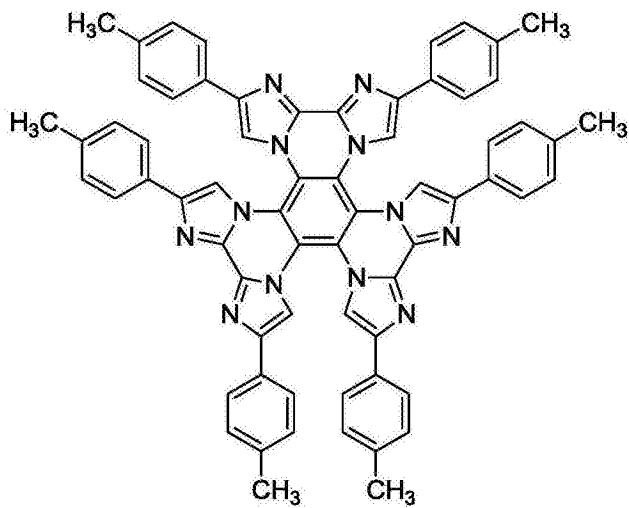


1-10

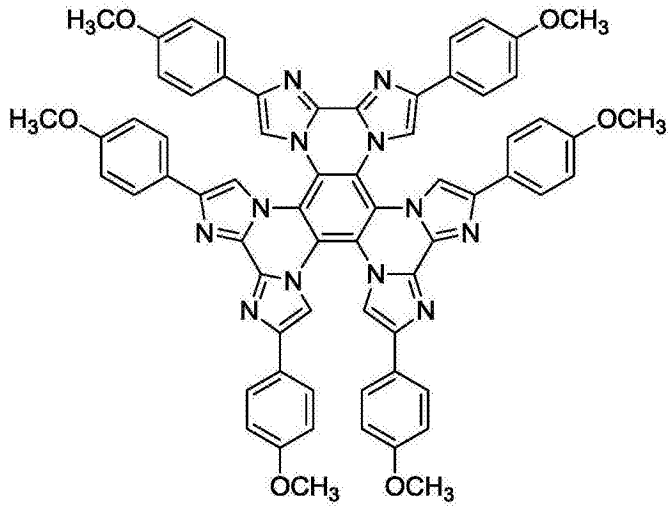


[0028]

1-11

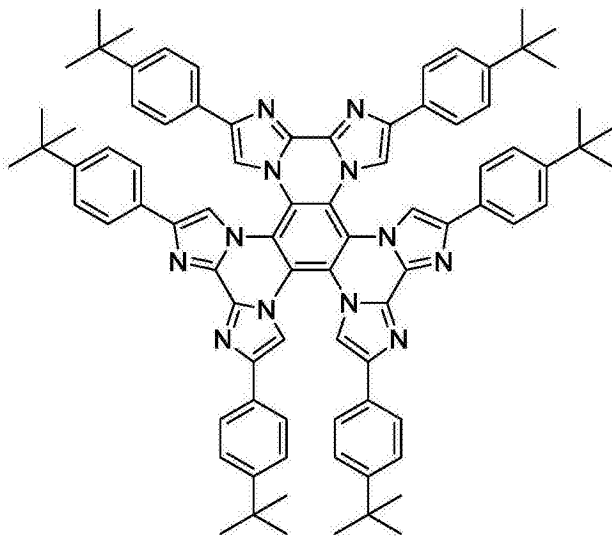


1-12

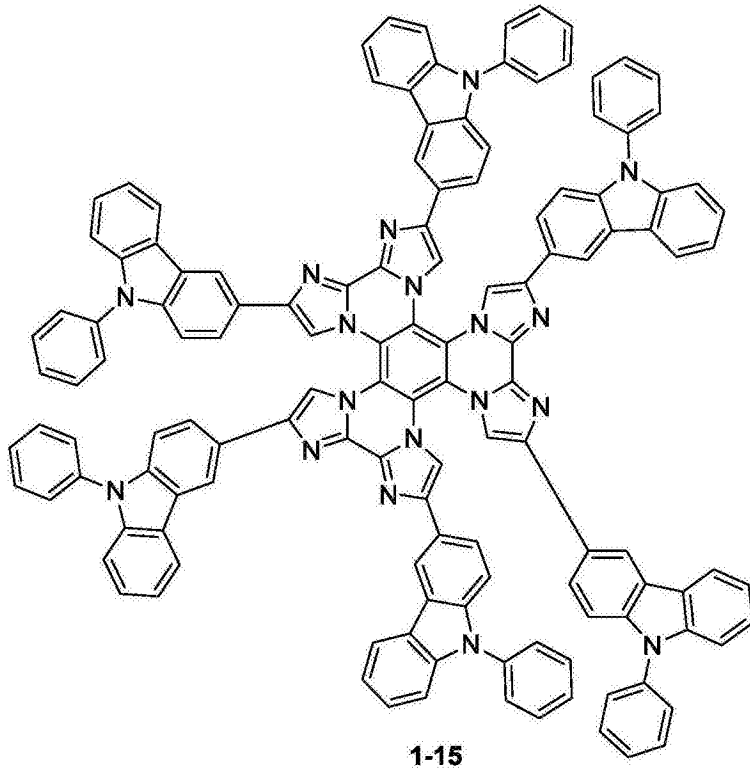


1-13

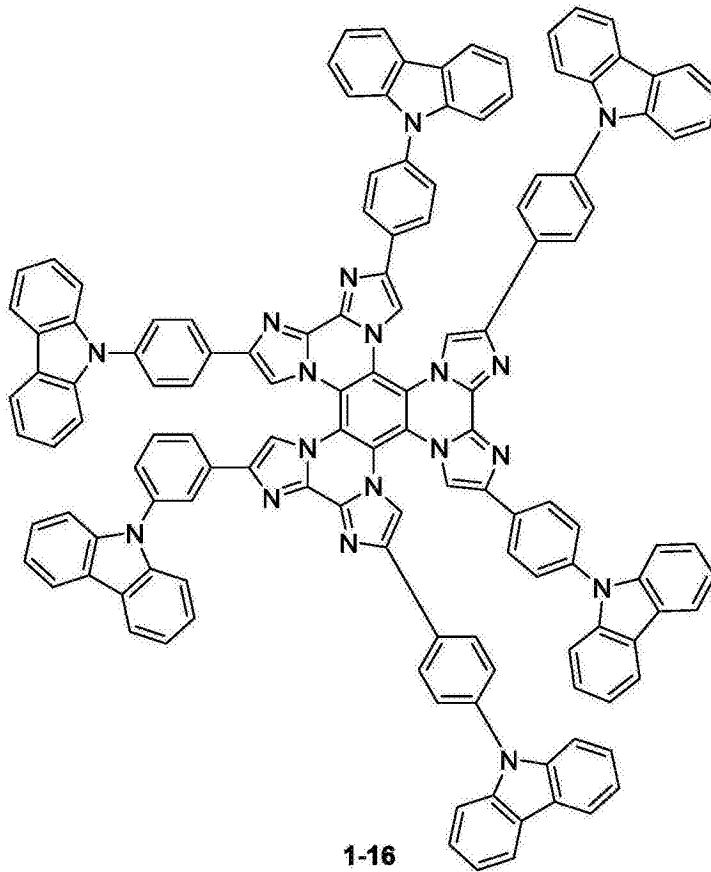
[0029]



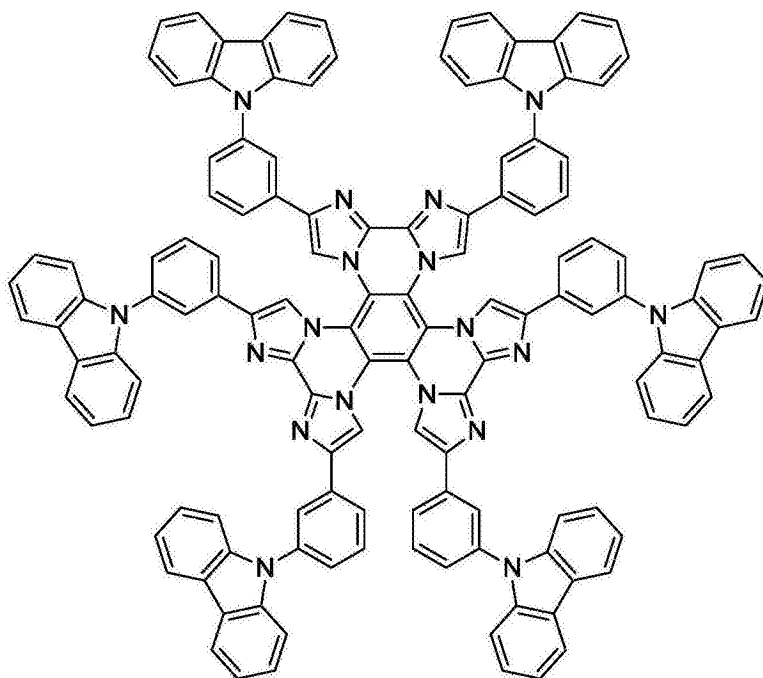
1-14



[0030]



[0031]



1-17

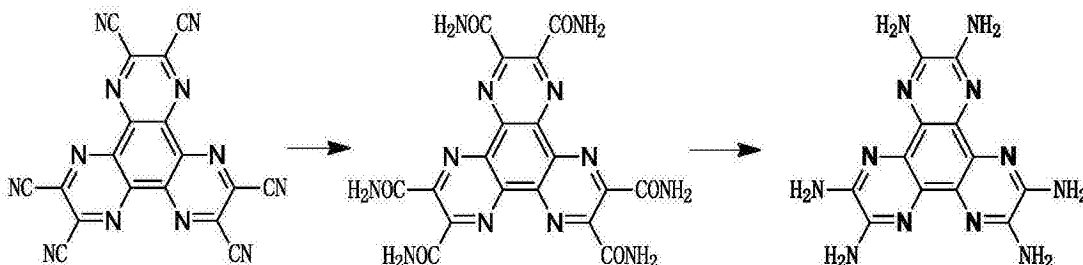
[0032] 为便于引用,上述各化合物的结构式下用数字下标,并与制备实施例中化合物分别对应,例如,结构式1-1对应制备实施例一中的化合物1-1,结构式1-2对应制备实施例二中的化合物1-2,其余的以此类推。

[0033] 本发明所用 $\alpha$ -溴代芳香酮、HAT-CN等化合物在国内化工市场可以买到。

[0034] 制备实施例

[0035] 中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯的制备

[0036]



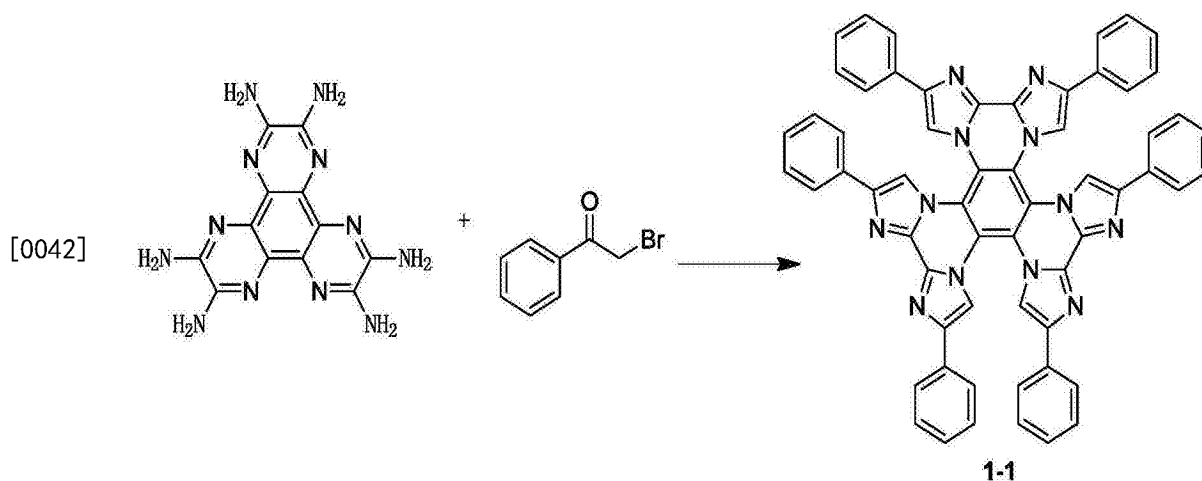
[0037] 2,3,6,7,10,11-六酰胺-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯的制备

[0038] 依次向2L圆底烧瓶中加入38g HAT-CN,600g质量浓度98%的浓硫酸,25℃搅拌72h,将反应液缓慢倒入2000g碎冰中,体系产生大量黄色固体,抽滤,滤饼依次用300g水、300g丙酮淋洗,60℃真空干燥12h,得到34.2g黄色固体,收率90%,直接进行下一步反应。

[0039] 中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯的制备

[0040] 将49g2,3,6,7,10,11-六酰胺-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯,1000g质量浓度40%的氢氧化钠水溶液于2L单口瓶中,而后向体系内缓慢滴加160g溴素,2h滴加完全,80℃保温反应24h,加入1000g饱和亚硫酸钠水溶液淬灭反应,向反应液中加入500g乙酸乙酯萃取水相,有机相旋干后过柱,洗脱剂为二氯甲烷:甲醇=1:1(体积比),制备得到12.3g 2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯,收率37.9%,产品外观为黄色粉末,HPLC纯度99%,高分辨质谱理论值为325.1308,测试值为325.1306。

[0041] 制备实施例一化合物1-1的制备



[0043] 依次向500mL三口瓶中加入3.3g (0.01mol) 上面制备实施例得到的2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯,20g (0.1mol)  $\alpha$ -溴代苯乙酮,16.8g碳酸氢钠,300g DMF (N,N-二甲基甲酰胺),120℃保温反应12h,将反应液倒入500g水中,体系析出大量黄色粉末,抽滤,滤饼依次用100g丙酮、100g无水乙醇淋洗,而后80℃真空干燥12h,制备得到3.2g黄色粉末,收率34.6%。

[0044] 称取3g黄色粉末,于真空升华仪(沈阳惠宇,ZDF-52278)中,升华参数为升华真空度为 $2 \times 10^{-5}$ Pa,升华三区温度为360℃,升华二区温度为260℃,升华一区温度为160℃,所设温度均为梯度升温,每15min升高50℃,升高至目标温度后,保温升华12h,升华共得到精品2.7g,升华收率为90%,高分辨质谱理论值为925.3186,测试值为925.3180,为化合物1-1。

[0045] 制备实施例二化合物1-2的合成

[0046] 化合物1-2采用 $\alpha$ -溴代-1-萘乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为85%,高分辨质谱理论值为1225.4125,测试值为1225.4120。

[0047] 制备实施例三化合物1-3的合成

[0048] 化合物1-3采用 $\alpha$ -溴代-2-萘乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为85%,高分辨质谱理论值为1225.4125,测试值为1225.4120。

[0049] 制备实施例四化合物1-4的合成

[0050] 化合物1-4采用 $\alpha$ -溴代-2-吡啶乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为80%,高分辨质谱理论值为930.2901,测试值为930.2900。

[0051] 制备实施例五化合物1-5的合成

[0052] 化合物1-5采用 $\alpha$ -溴代-3-吡啶乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为86%,高分辨质谱理论值为930.2901,测试值为930.2910。

[0053] 制备实施例六化合物1-6的合成

[0054] 化合物1-6采用 $\alpha$ -溴代-4-吡啶乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为82%,高分辨质谱理论值为930.2901,测试值为930.2900。

[0055] 制备实施例七化合物1-7的合成

[0056] 化合物1-7采用 $\alpha$ -溴代-2-咪喃乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为90%,高分辨质谱理论值为865.1942,测试值为865.1940。

[0057] 制备实施例八化合物1-8的合成

[0058] 化合物1-8采用 $\alpha$ -溴代-2-噻吩乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为70%,高分辨质谱理论值为961.0571,测试值为961.0566。

[0059] 制备实施例九化合物1-9的合成

[0060] 化合物1-9采用 $\alpha$ -溴代-4-硝基苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为60%,高分辨质谱理论值为1195.2291,测试值为1195.2288。

[0061] 制备实施例十化合物1-10的合成

[0062] 化合物1-10采用 $\alpha$ -溴代-4-氟苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为75%,高分辨质谱理论值为1033.2621,测试值为1033.2616。

[0063] 制备实施例十一化合物1-11的合成

[0064] 化合物1-11采用 $\alpha$ -溴代-4-氰基苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为58%,高分辨质谱理论值为1075.2901,测试值为1075.2898。

[0065] 制备实施例十二化合物1-12的合成

[0066] 化合物1-12采用 $\alpha$ -溴代-4-甲基苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为82%,高分辨质谱理论值为1009.4125,测试值为1009.4116。

[0067] 制备实施例十三化合物1-13的合成

[0068] 化合物1-13采用 $\alpha$ -溴代-4-甲氧基苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为80%,高分辨质谱理论值为1105.3820,测试值为1105.3816。

[0069] 制备实施例十四化合物1-14的合成

[0070] 化合物1-14采用 $\alpha$ -溴代-4-叔丁基苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为62%,高分辨质谱理论值为1261.6942,测试值为1261.6936。

[0071] 制备实施例十五化合物1-15的合成

[0072] 化合物1-15采用 $\alpha$ -溴代-9-苯基-3-乙酰基咪唑与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为62%,高分辨质谱理论值为1916.6690,测试值为1916.6680。

[0073] 制备实施例十六化合物1-16的合成

[0074] 化合物1-16采用 $\alpha$ -溴代-4-咪唑基苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为58%,高分辨质谱理论值为1916.6690,测试值

为1916.6680。

[0075] 制备实施例十七化合物1-17的合成

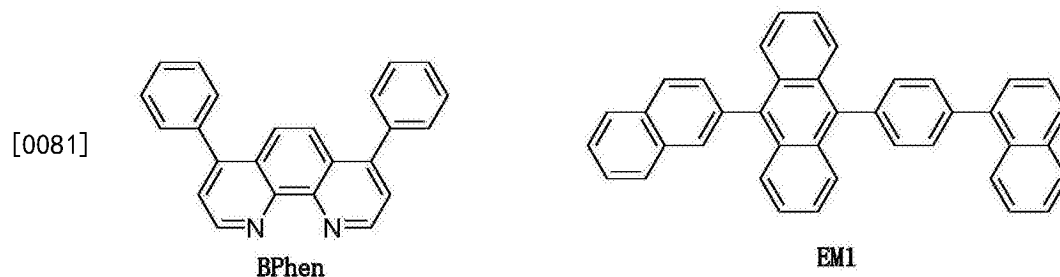
[0076] 化合物1-17采用 $\alpha$ -溴代-3-咪唑基苯乙酮与中间体2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯反应制备得到,收率为62%,高分辨质谱理论值为1916.6690,测试值为1916.6680。

[0077] 器件实施例:

[0078] 以本发明提供的化合物在有机电致发光器件的电子传输层中的应用为例,体现其有益效果。

[0079] 为了方便比较这些电子传输材料的传输性能,本发明设计了简单电致发光器件。其中,以本发明制备实施例一至制备实施例十七制备的化合物1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6、1-7、1-8、1-9、1-10、1-11、1-12、1-13、1-14、1-15、1-16、1-17作为电子传输材料例证,高效电子传输材料Bphen作为比较材料,EM1作为发光材料例证,以突出本发明提供的化合物在电致发光器件,尤其在电子传输材料方面的有益效果。

[0080] Bphen和EM1的结构如下:



[0082] 本发明中选用玻璃为基板,ITO为阳极材料,空穴传输层选用材料为NPB,电子注入层材料为LiF,阴极材料为Al。

[0083] (1) 器件制造

[0084] 结合图1,将涂布了ITO透明导电层的玻璃基板1在丙酮中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂(体积比1:1)中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水分,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳电子束轰击表面;

[0085] 把上述带有阳极层2的玻璃基板1置于真空腔内,抽真空至 $9 \times 10^{-5}$ Pa,在上述阳极层膜上真空蒸镀NPB作为空穴传输层3,蒸镀速率为0.05nm/s,蒸镀膜厚为50nm;

[0086] 在空穴传输层3之上真空蒸镀EM1作为器件发光层4,蒸镀速率为0.05nm/s,蒸镀总膜厚为40nm;

[0087] 在发光层3之上真空蒸镀一层化合物1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6、1-7、1-8、1-9、1-10、1-11、1-12、1-13或Bphen作为器件的电子传输层5,其蒸镀速率为0.05nm/s,蒸镀总膜厚为30nm;

[0088] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀Al为器件的阴极层6,膜厚度为150nm。

[0089] 器件性能见下表(器件结构:ITO/NPB(50nm)/EM1(40nm)/ETL(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm))。

[0090] 表1

[0091]

ETL材料	要求亮度 $\text{cd}/\text{m}^2$	电压V	电流密度 $\text{A}/\text{M}^2$	电流mA
-------	-----------------------------	-----	----------------------------	------

Bphen	5000	9.24	898.97	6.81
1-1	5000	4.56	1096.5	7.3
1-2	5000	4.82	1006.5	7.1
1-3	5000	4.88	968.6	6.8
1-4	5000	5.56	936.2	7.9
1-5	5000	5.36	945.6	5.6
1-6	5000	5.65	926.5	8.6
1-7	5000	4.88	1016.2	7.3
1-8	5000	5.02	998.6	7.6
1-9	5000	4.50	1068.6	6.8
1-10	5000	4.65	1036.6	7.2
1-11	5000	4.68	1038.5	7.6
1-12	5000	5.21	965.6	7.7
1-13	5000	5.32	936.8	7.6
1-14	5000	5.26	932.6	7.6
1-15	5000	4.21	1016.5	7.7
1-16	5000	4.16	1008.6	7.6
1-17	5000	4.26	1012.6	7.1

[0092] 以上结果表明：本发明的提供的化合物，在有机电致发光中具有更加优秀的性能，优选作为电子传输层材料。

[0093] 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。



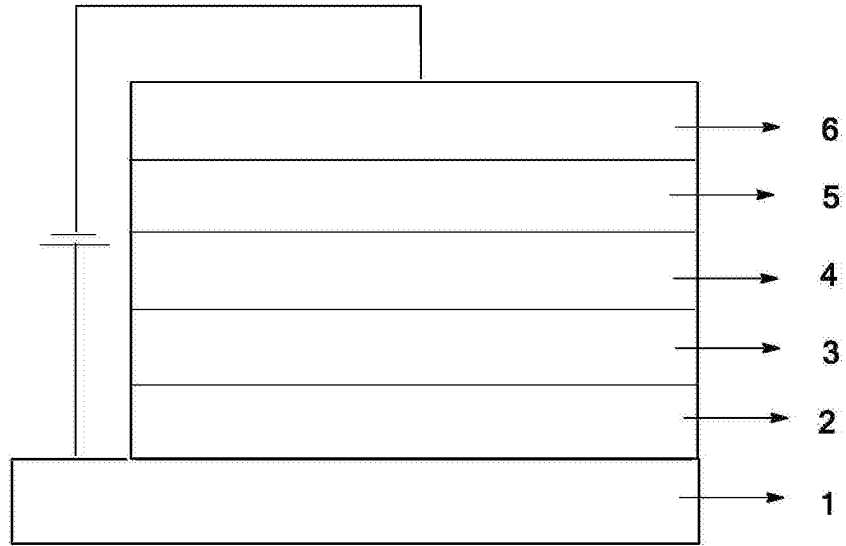


图1