



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107353285 A

(43)申请公布日 2017. 11. 17

(21)申请号 201710627300.6

(22)申请日 2017.07.28

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发  
区盛北大街3333号北湖科技园产业一  
期A5栋

(72)发明人 蔡辉 董秀芹

(51) Int. Cl.

*C07D 471/06*(2006.01)

*H01L 51/50*(2006.01)

*H01L 51/54*(2006.01)

权利要求书6页 说明书17页

(54)发明名称

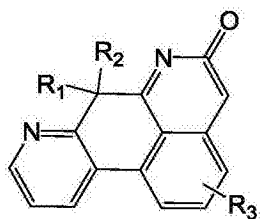
一种电子传输材料、合成方法及其有机电致  
发光器件

(57)摘要

本发明提供一种电子传输材料、合成方法及其有机电致发光器件,涉及有机光电材料技术领域。本发明通过在主体结构上连接不同的配体,调节材料的 $\pi$ 共轭程度及亲电性,从而提高材料的电荷迁移定向性,提高电子迁移率,进而提高材料电子传输能力。合成方法简单易操作。该材料应用于制备有机电致发光器件,尤其可作为有机电致发光器件的电子传输层,平衡载流子注入及传输,其有机电致发光器件具有发光效率高,寿命长的优点。

1. 一种电子传输材料,其特征在于,其分子结构通式如化学式I所示:

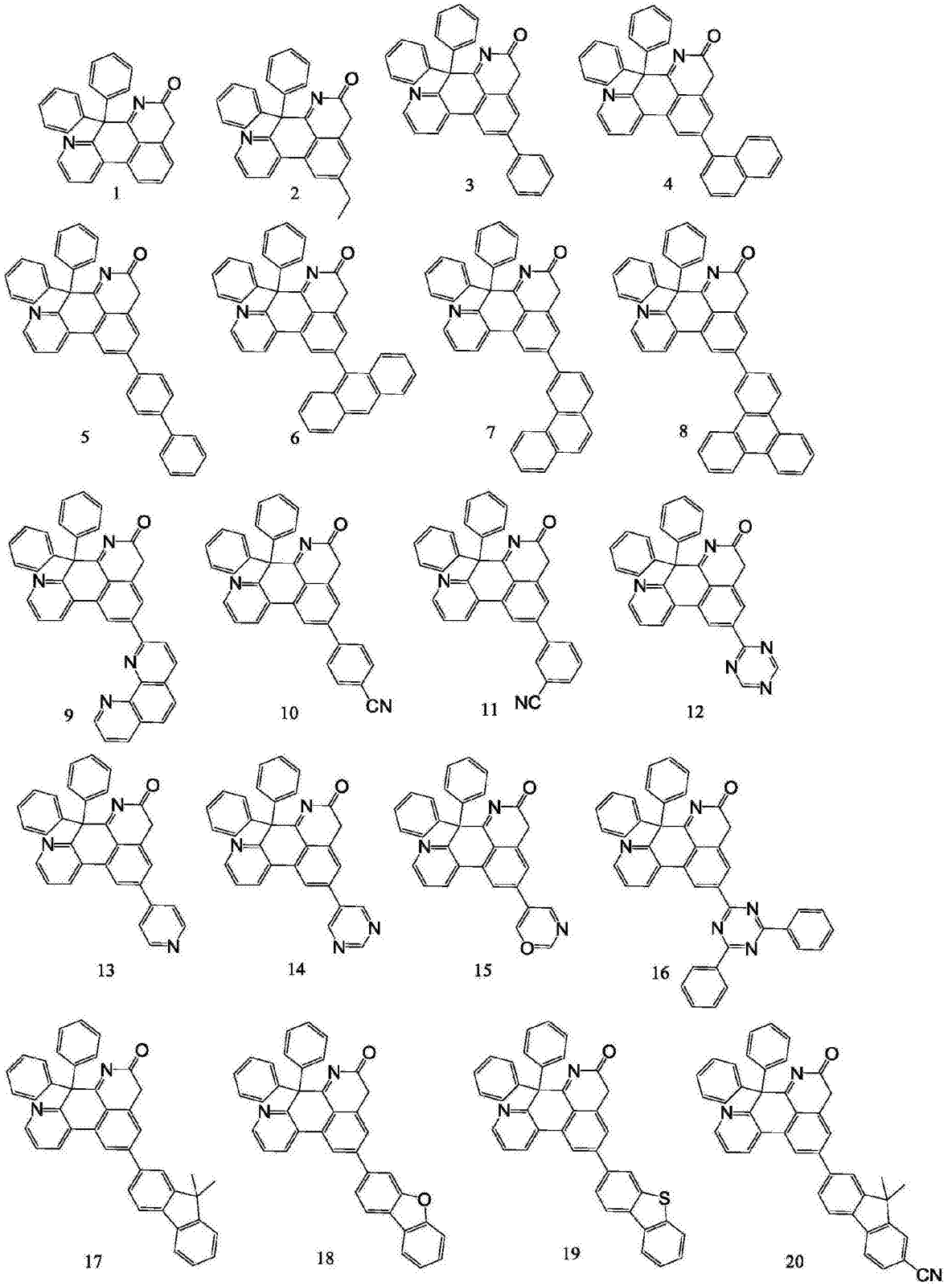
化学式I

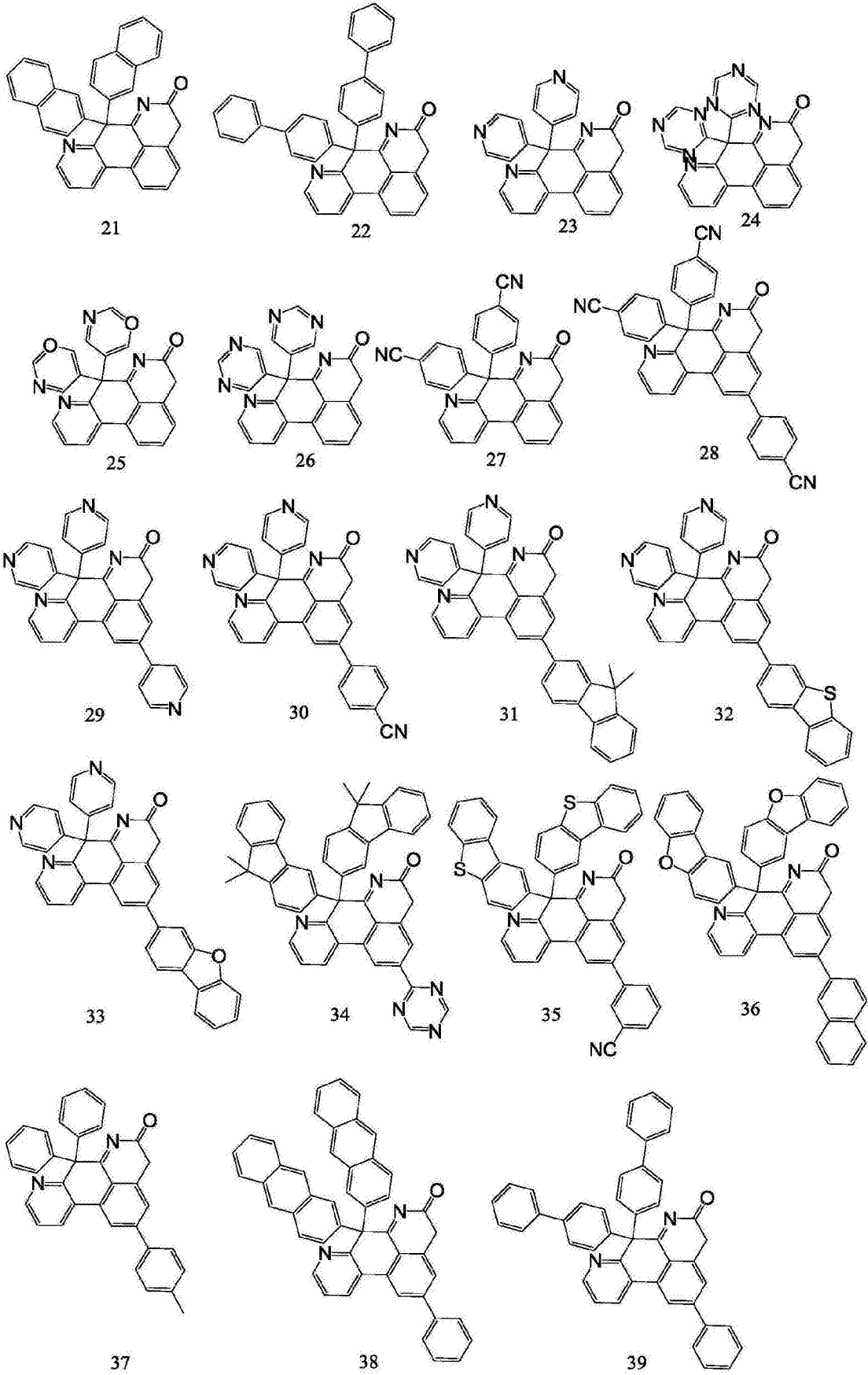


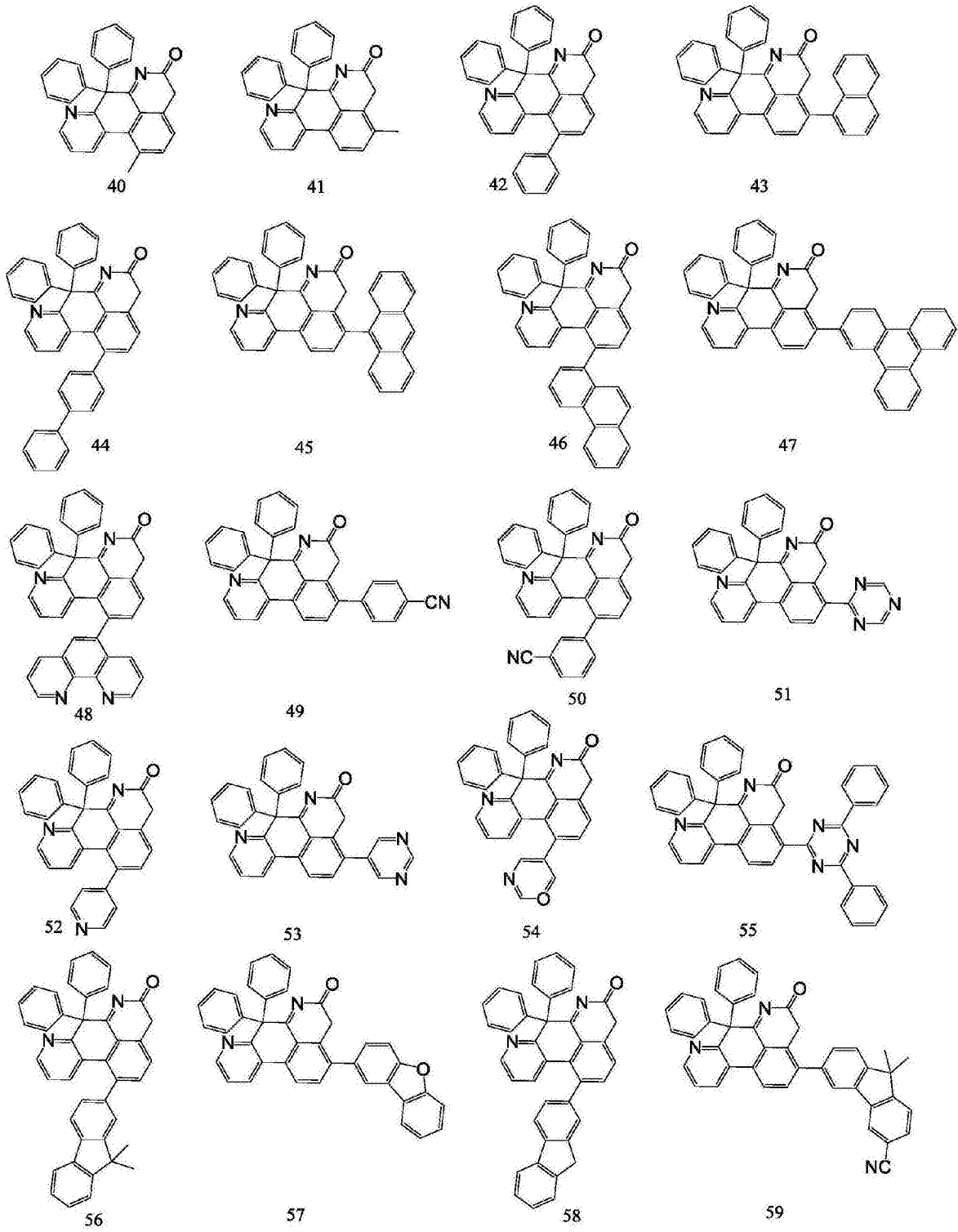
其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{60}$ 的芳基、取代或未取代 $C_7 \sim C_{60}$ 的芳烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{60}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10} \sim C_{60}$ 稠环基中的一种。

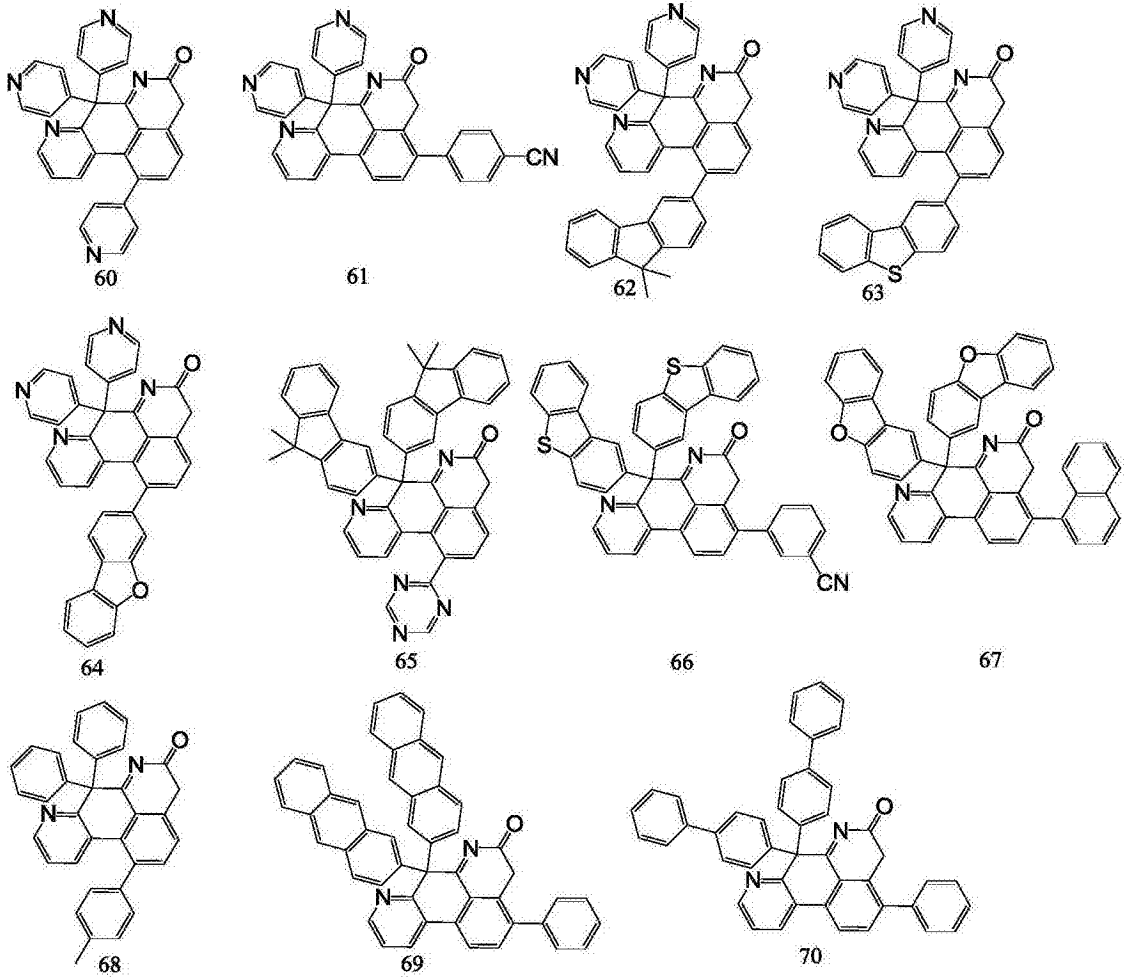
2. 根据权利要求1所述的一种电子传输材料,其特征在于, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、取代或未取代 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代 $C_7 \sim C_{30}$ 芳烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10} \sim C_{24}$ 稠环基中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种电子传输材料,其特征在于,选自如下所示化学结构中的任意一种:

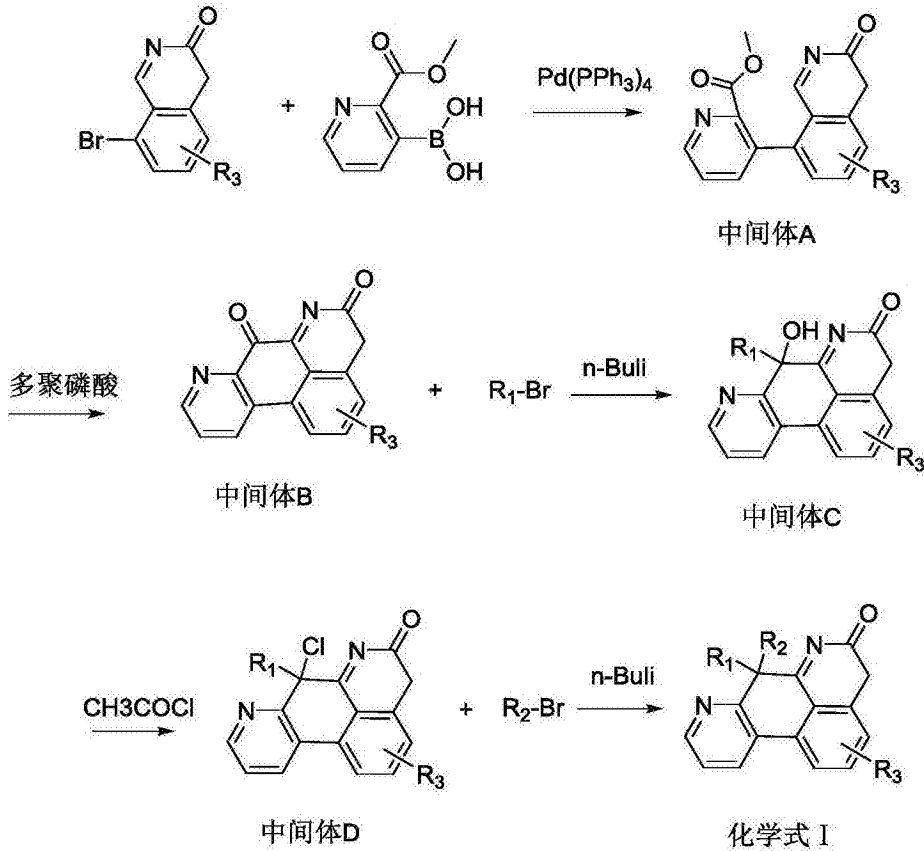








4. 权利要求1~3任一项所述的电子传输材料的合成方法,其特征在于,通过如下路线合成得到所述电子传输材料:



其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{60}$ 的芳基、取代或未取代 $C_7 \sim C_{60}$ 的芳烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{60}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10} \sim C_{60}$ 稠环基中的一种。

5. 一种有机电致发光器件,其特征不在于,所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和置于所述两电极之间的一个或多个有机物层,所述的有机物层含有权利要求1~3任一项所述的电子传输材料。

6. 根据权利要求5中所述的一种有机电致发光器件,其特征不在于,所述有机物层包括电子传输层,电子传输层中含有权利要求1~3任一项所述的电子传输材料。

## 一种电子传输材料、合成方法及其有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,尤其涉及一种电子传输材料、合成方法及其有机电致发光器件。

### 背景技术

[0002] 近年来,因具有自发光、视角宽、全固化、全彩化、反应速度快、高亮度、低驱动电压、厚度薄、质量轻、可制作大尺寸与弯曲面板、成本低、制备简单等特点,有机电致发光器件(OLED)在显示器市场得到了越来越多的应用,成为目前最具潜力的显示技术。

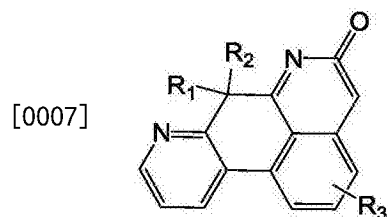
[0003] 有机电致发光属于注入式的复合发光,在外界电压驱动下,空穴和电子克服能垒,分别从阳极和阴极注入到有机层,空穴和电子在有机层中迁移,在发光层中复合形成激子,激子在电场下移动,并将能量传递给发光分子,受激发的发光分子发生跃迁,从而产生了发光现象。其中有机层主要包括:载流子注入材料、载流子传输材料和发光材料。载流子传输材料又分为电子传输材料和空穴传输材料。由于载流子空穴和电子的传输速度差别较大,导致器件载流子失衡,电子和空穴的复合区域容易偏向一侧电极,从而导致激子猝灭而失光,发光效率降低,且会造成光色不均匀及寿命降低。随着市场对OLED器件要求的进一步提高,更高发光效率、更长寿命、更低成本成为OLED器件发展的趋势,所以如何提高电子迁移率,使得载流子注入平衡成为亟待解决的问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种电子传输材料、合成方法及其有机电致发光器件,本发明提供的电子传输材料有较高的电子亲和能,利于电子的定向迁移,成膜性及稳定性好,使用该电子传输材料制备的有机电致发光器件具有良好的发光效率和寿命表现。

[0005] 本发明提供了一种电子传输材料,其分子结构通式如化学式I所示:

[0006] 化学式I



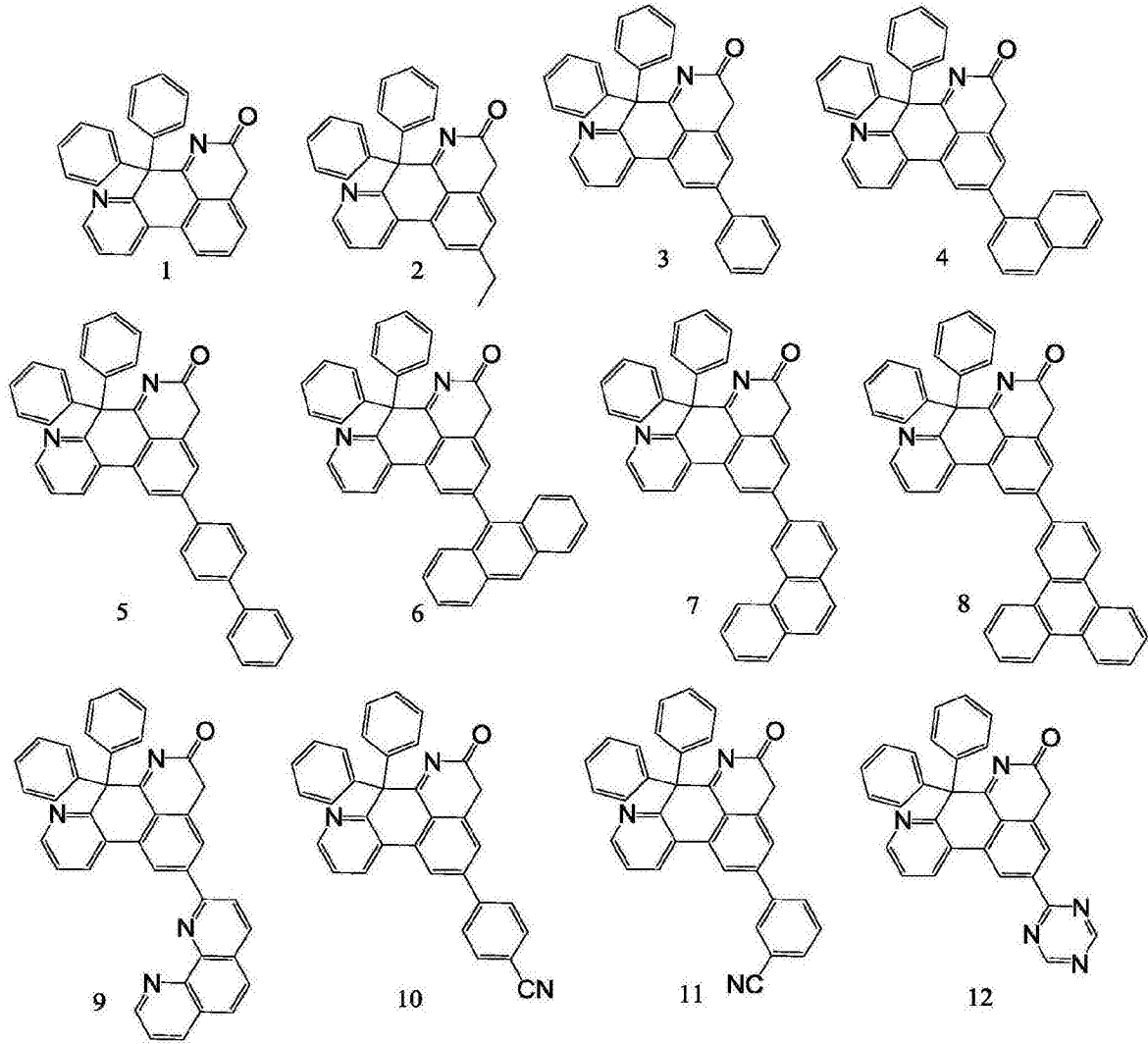
[0008] 其中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{60}$ 的芳基、取代或未取代 $C_7\sim C_{60}$ 的芳烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{60}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10}\sim C_{60}$ 稠环基中的一种。

[0009] 优选的, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、取代或未取代 $C_6\sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代 $C_7\sim C_{30}$ 芳烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10}\sim C_{24}$ 稠环基中的一种。

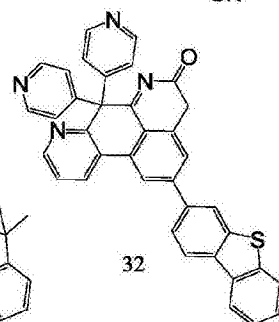
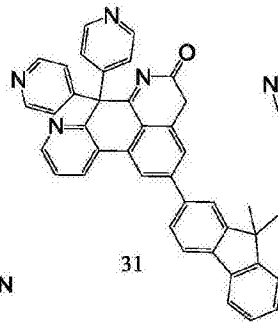
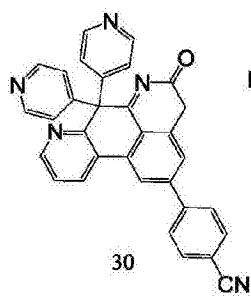
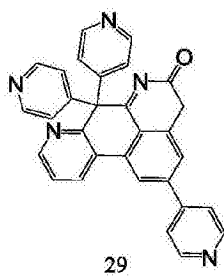
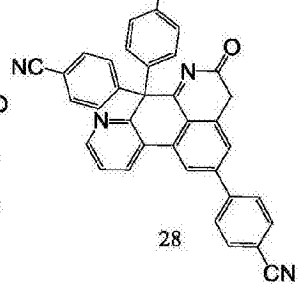
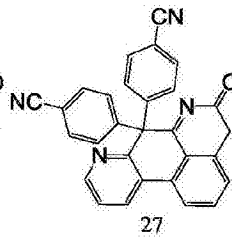
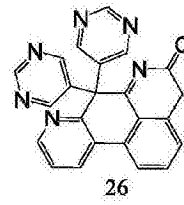
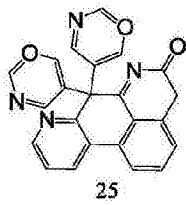
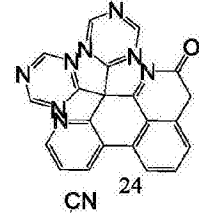
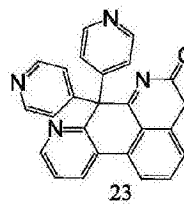
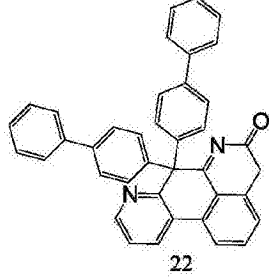
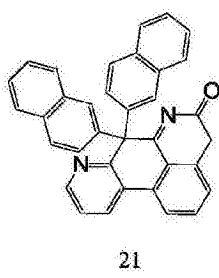
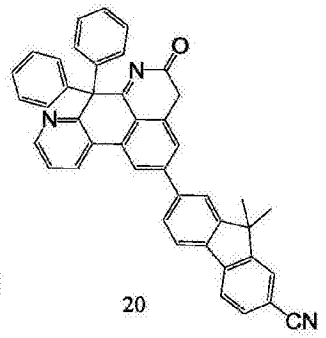
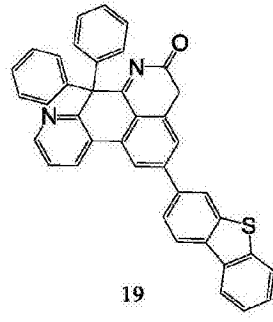
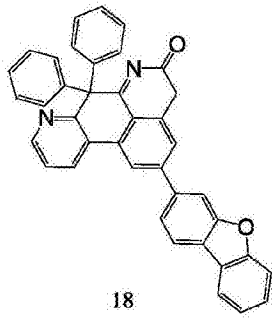
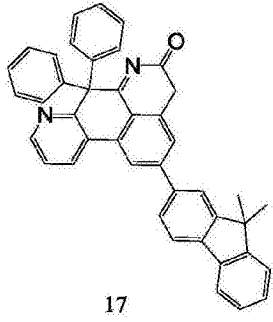
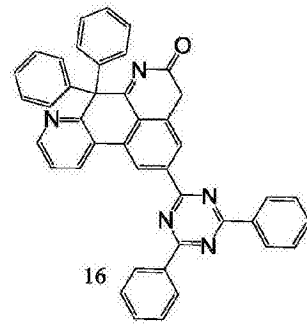
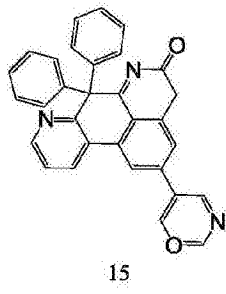
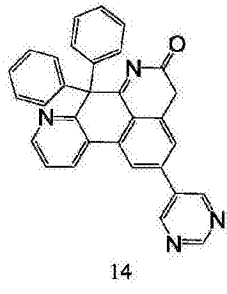
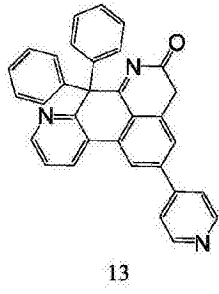
[0010] 优选的,本发明所述的电子传输材料选自如下所示化学结构中的任意一种:



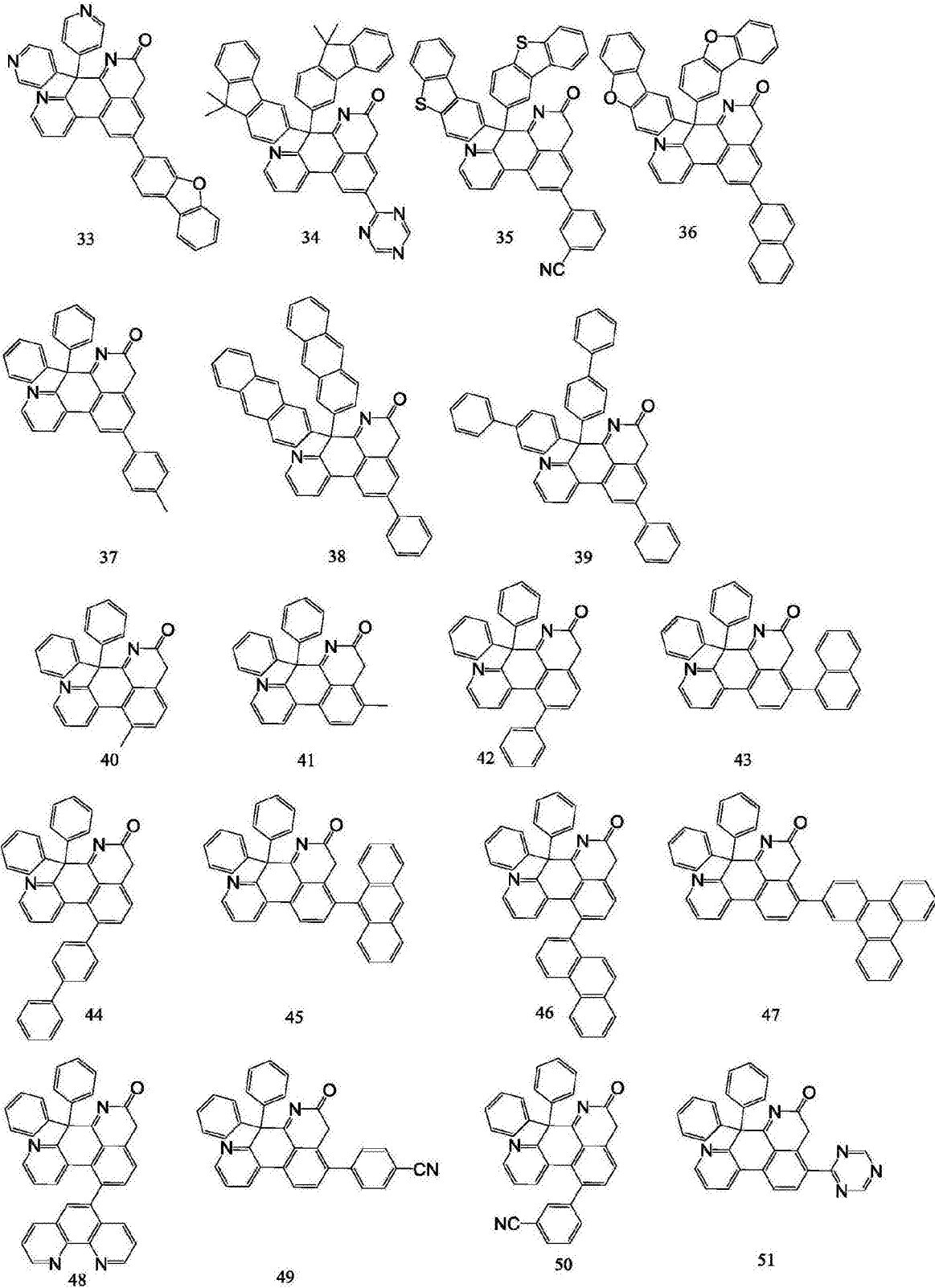
[0011]



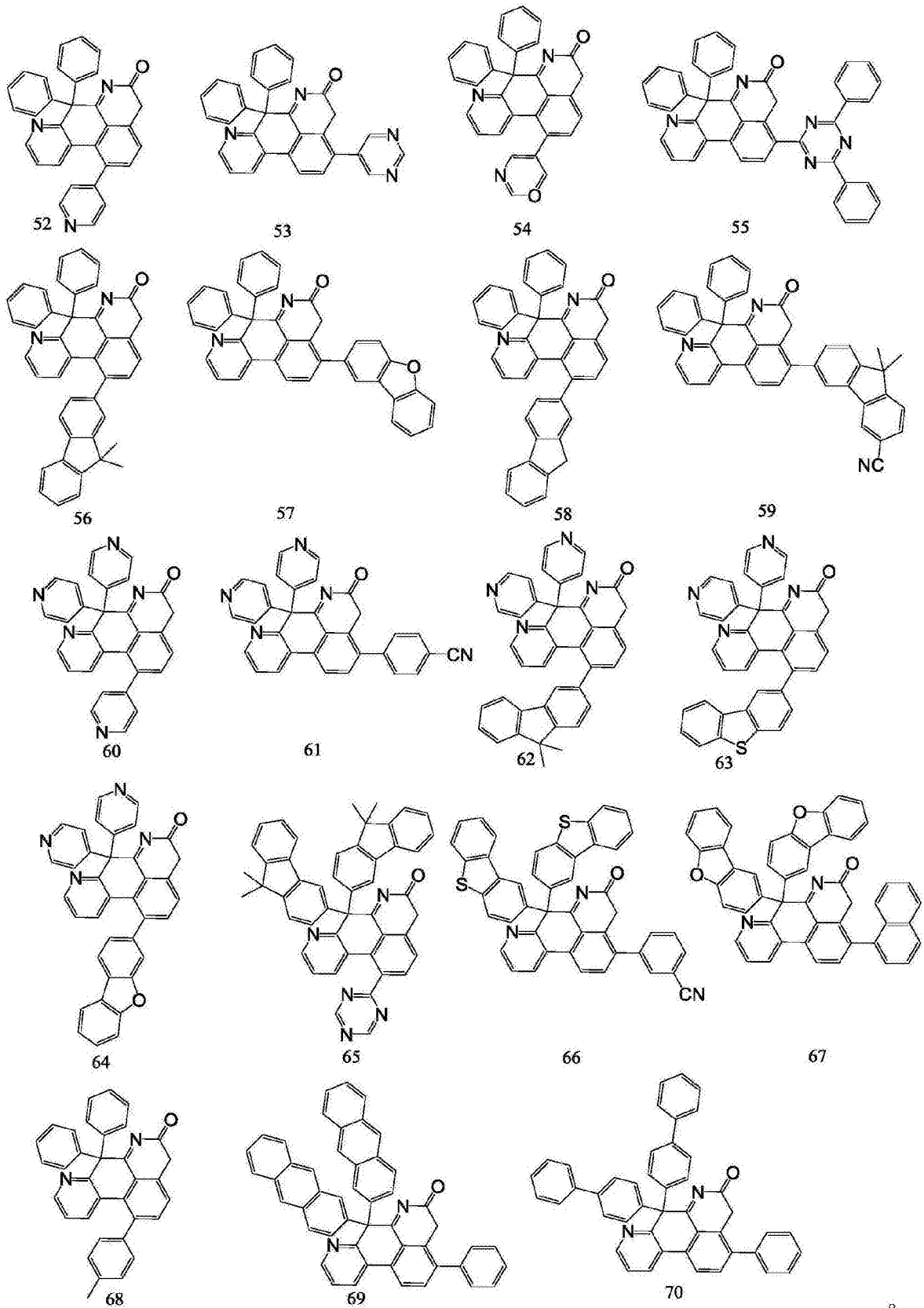
[0012]



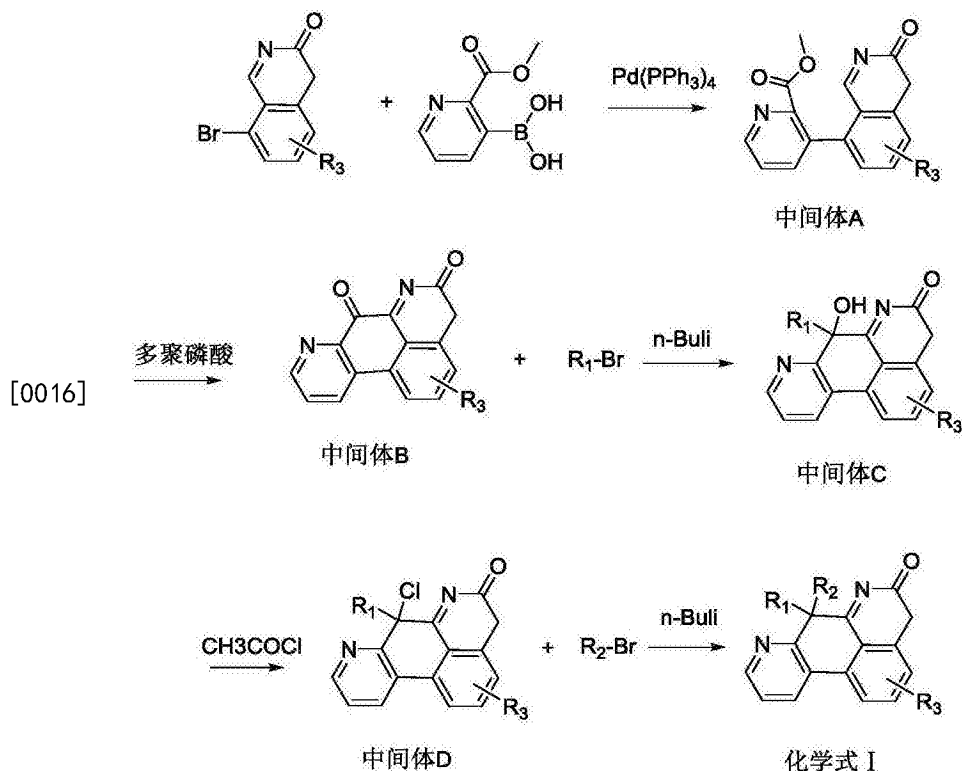
[0013]



[0014]



[0015] 本发明提供了一种电子传输材料的合成方法,合成路线如下所示:



[0017] 其中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>独立地选自氢、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>的芳基、取代或未取代C<sub>7</sub>~C<sub>60</sub>的芳烷基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>60</sub>的杂环基、取代或未取代的C<sub>10</sub>~C<sub>60</sub>稠环基中的一种。

[0018] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和置于所述两电极之间的一个或多个有机物层,所述的有机物层含本发明所述的电子传输材料。

[0019] 优选的,所述的有机物层含括电子传输层,电子传输层中含有本发明所述的电子传输材料。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 本发明提供一种电子传输材料、合成方法其有机电致发光器件。本发明通过在主体结构上连接不同的配体,调节材料的π共轭程度及亲电性,从而提高材料的电荷迁移定向性,提高电子迁移率,进而提高材料电子传输能力。该材料应用于制备有机电致发光器件,尤其可作为有机电致发光器件的电子传输层,平衡载流子注入及传输,其有机电致发光器件具有发光效率高,寿命长的优点。

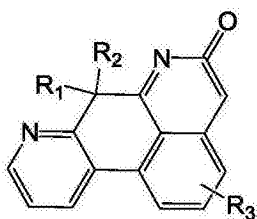
#### 具体实施方式:

[0022] 下面将结合本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0023] 本发明提供了一种电子传输材料,其分子结构通式如化学式I所示:

[0024] 化学式I

[0025]



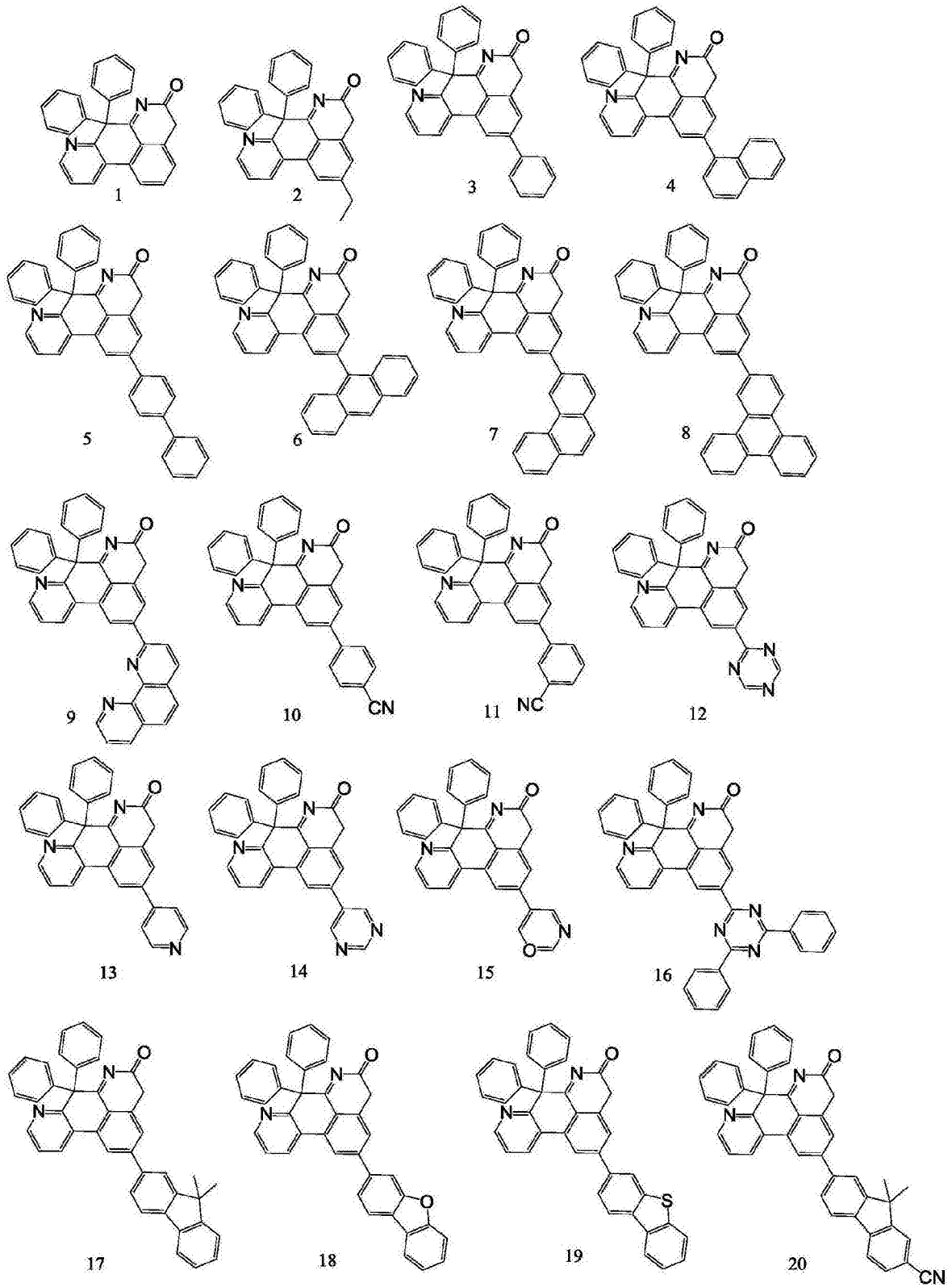
[0026] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{60}$ 的芳基、取代或未取代 $C_7\sim C_{60}$ 的芳烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{60}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10}\sim C_{60}$ 稠环基中的一种。

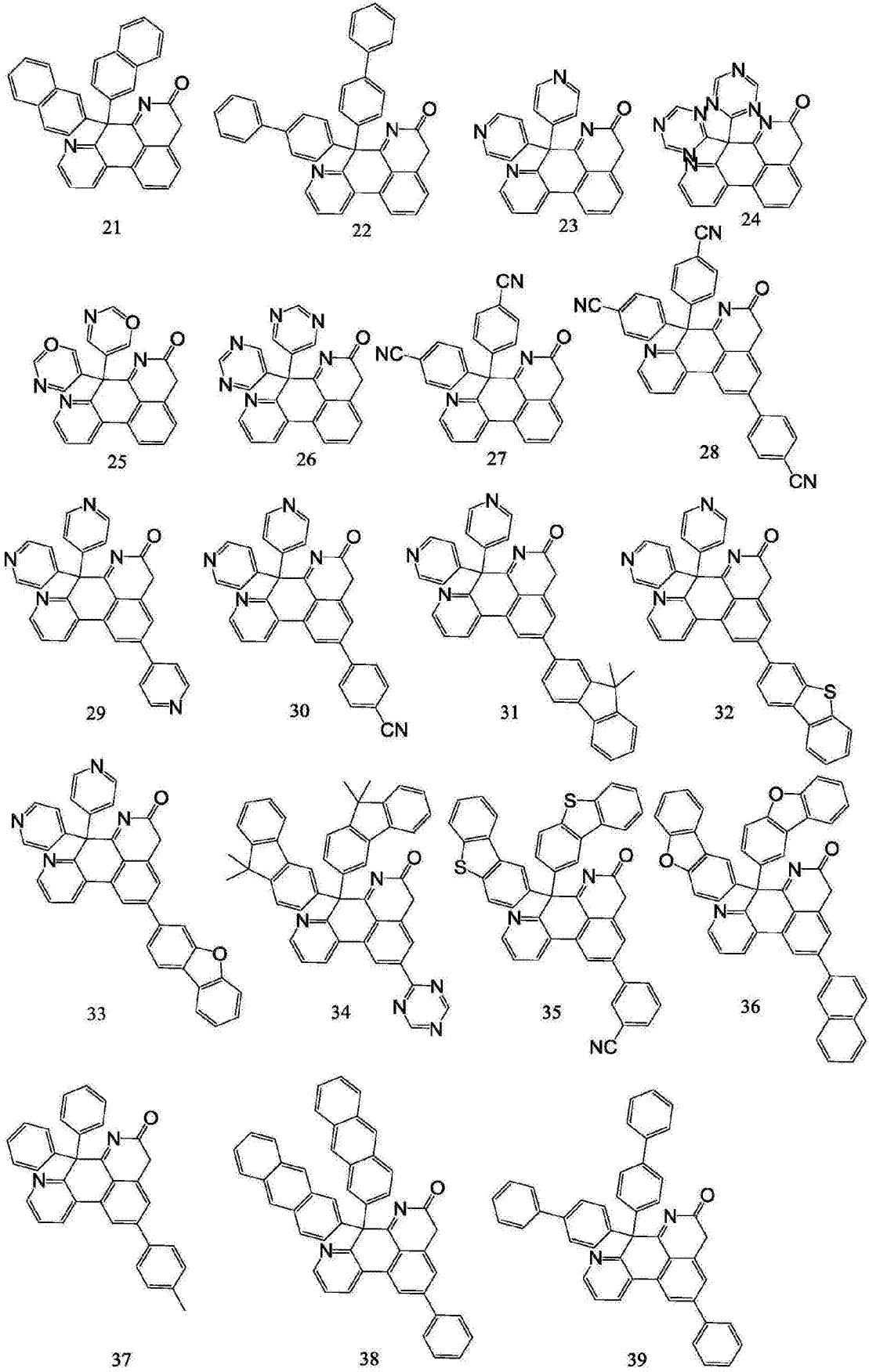
[0027] 优选的,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、取代或未取代 $C_6\sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代 $C_7\sim C_{30}$ 芳烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10}\sim C_{24}$ 稠环基中的一种。

[0028] 按照本发明,所述取代的烷基、取代的芳基、取代的芳烷基、取代的杂环基、取代的稠环基中,所述取代基独立地选自氘、 $C_1\sim C_{10}$ 烷基、氰基、卤素、硝基、 $C_6\sim C_{24}$ 芳基或 $C_3\sim C_{20}$ 杂环基。

[0029] 作为举例,没有特别限定,本发明所述的电子传输材料选自如下所示化学结构中的任意一种:

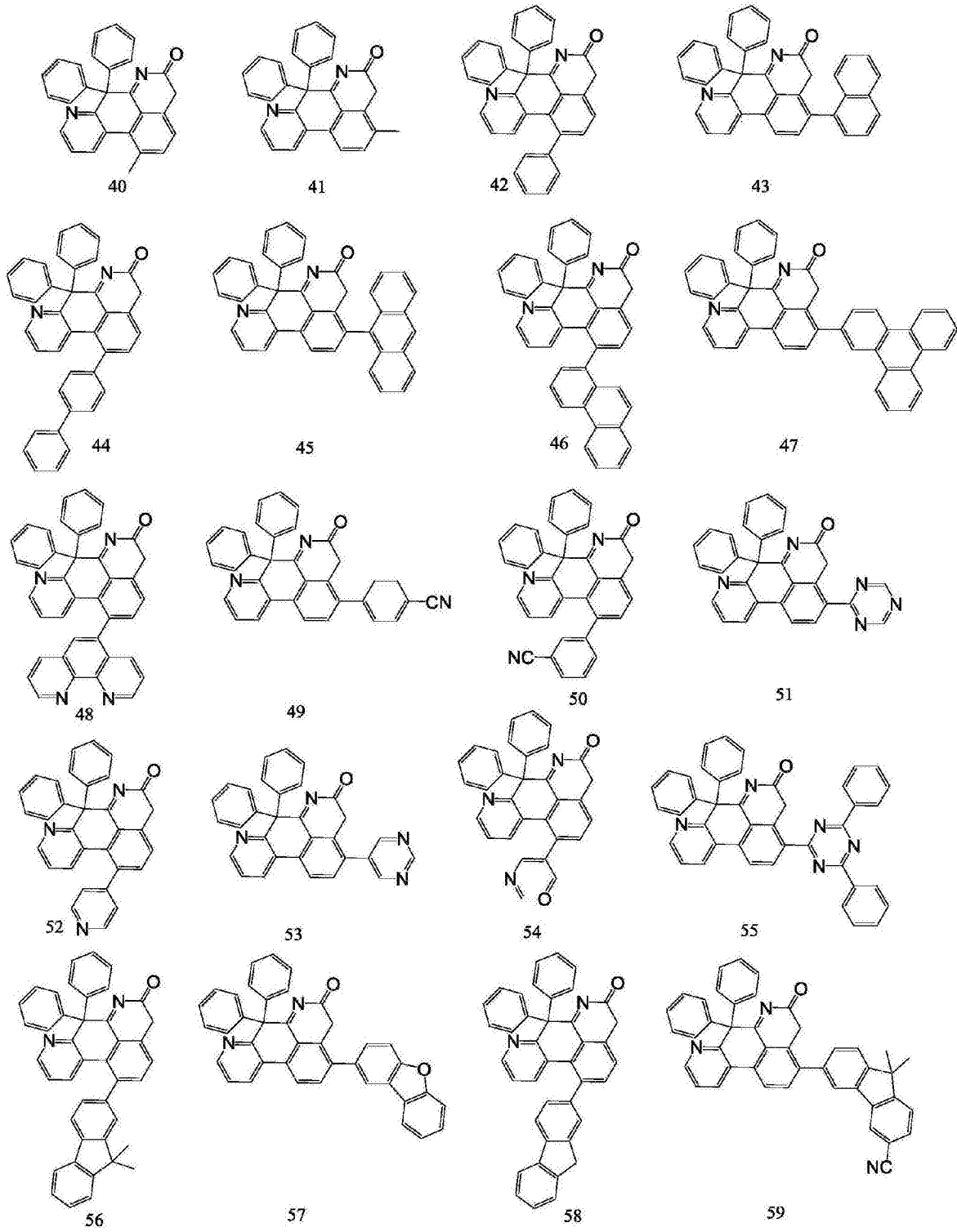
[0030]



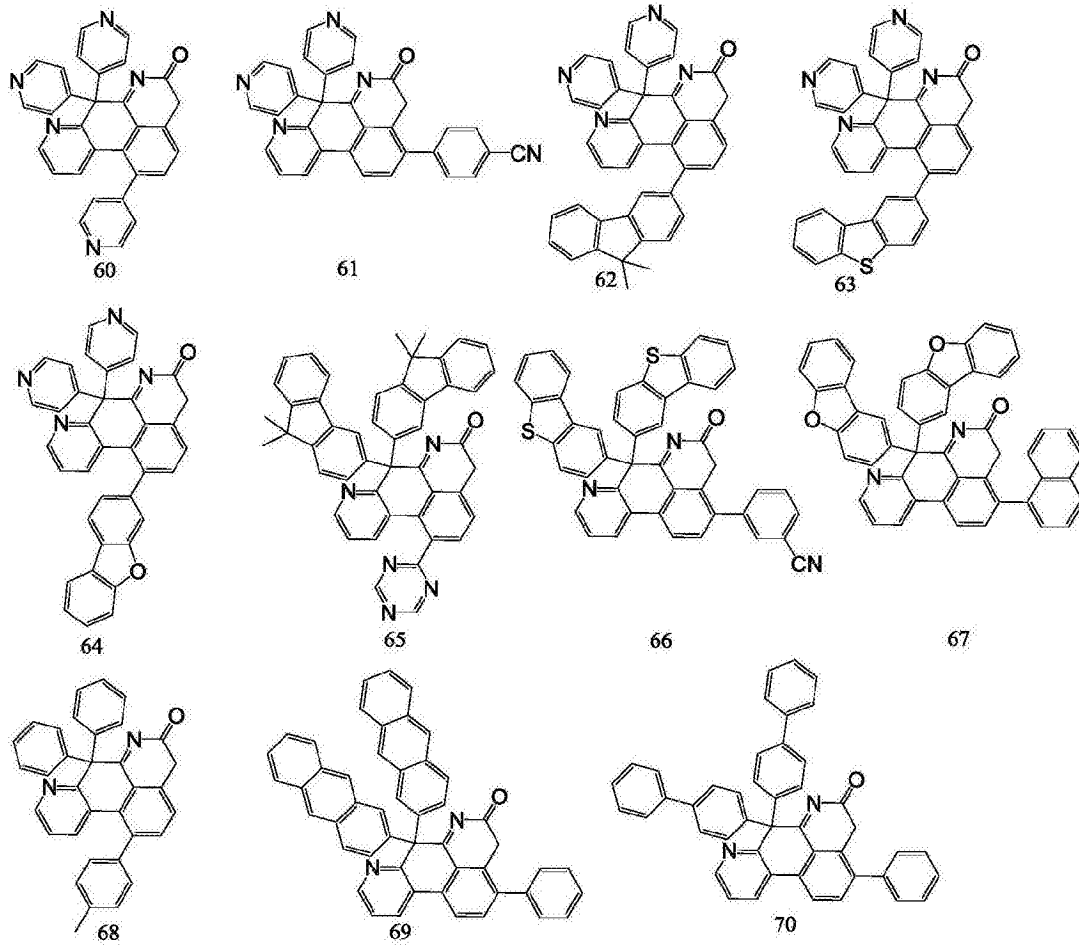




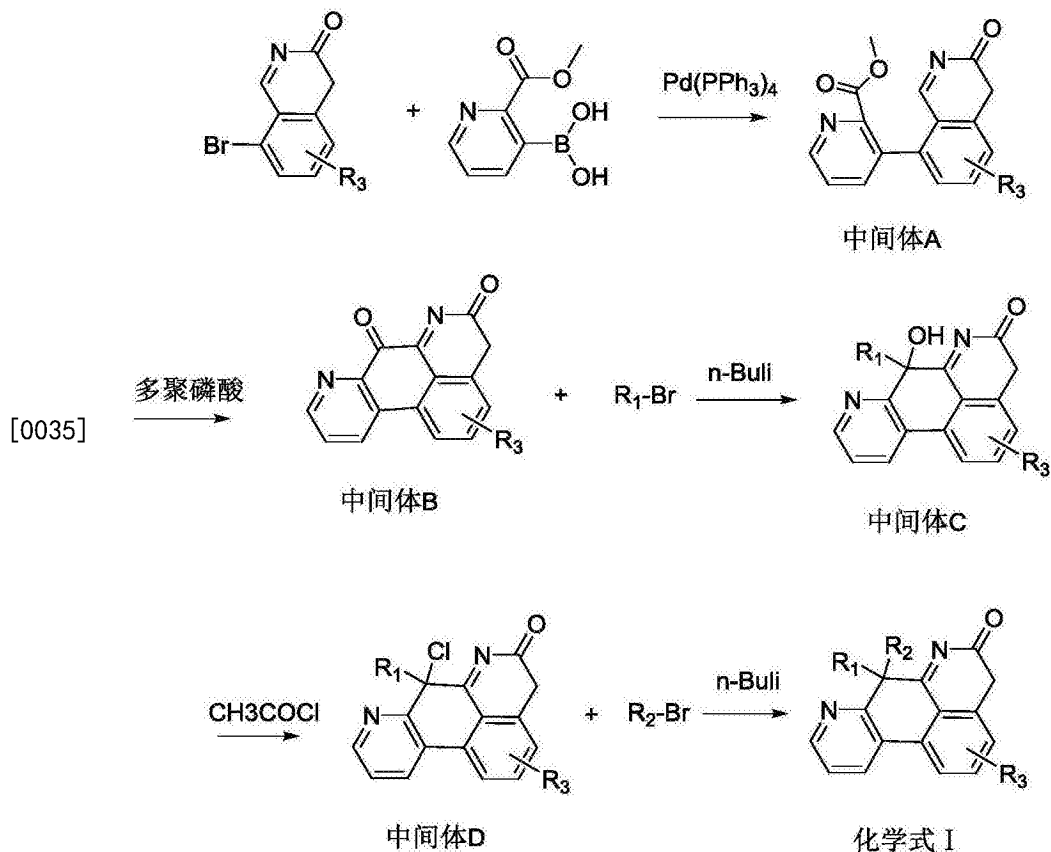
[0032]



[0033]



[0034] 本发明还提供了一种电子传输材料的合成方法,本发明通过偶联、环化及一系列亲核取代反应合成化学式I化合物,合成路线如下:



[0036] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{60}$ 的芳基、取代或未取代 $C_7\sim C_{60}$ 的芳烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{60}$ 的杂环基、取代或未取代的 $C_{10}\sim C_{60}$ 稠环基中的一种。

[0037] 本发明对上述反应没有特殊的限制,采用本领域技术人员所熟知的常规反应即可,该制备方法简单,易于操作。

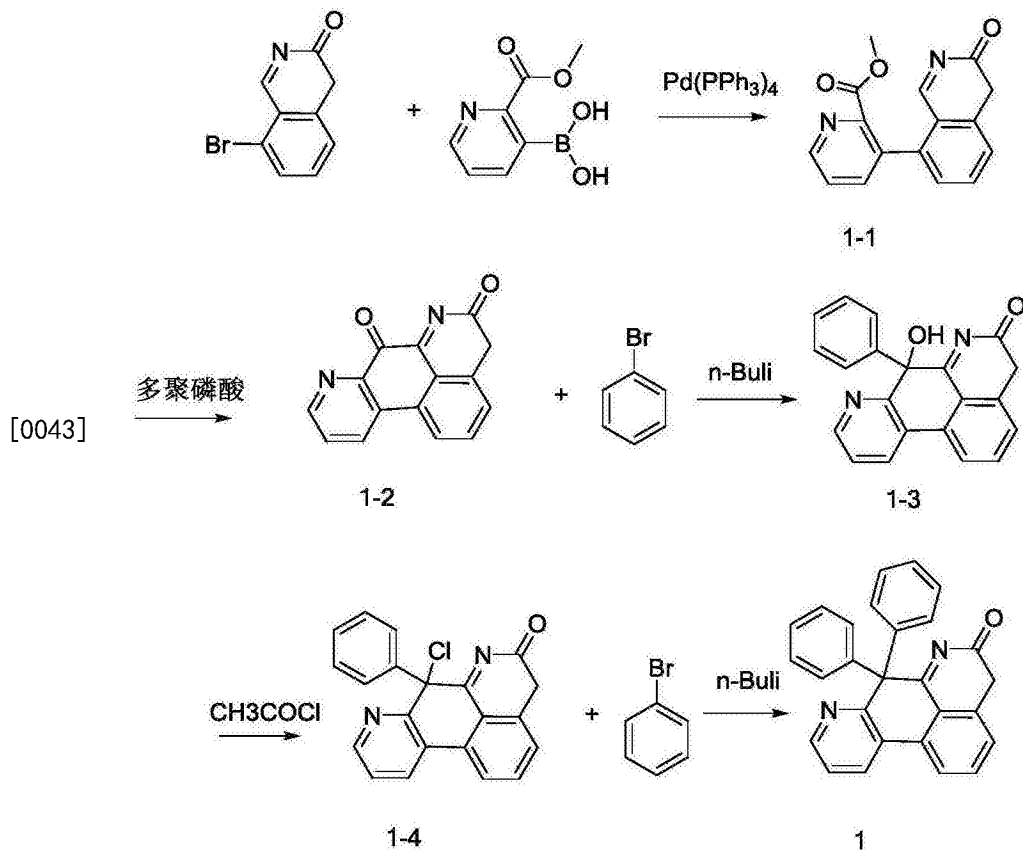
[0038] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和置于所述两电极之间的一个或多个有机物层,所述的有机物层含有本发明所述的电子传输材料。

[0039] 优选的,所述有机物层含有电子传输层,电子传输层中含有本发明所述的电子传输材料。

[0040] 本发明所述的器件结构优选具体为:3Ph-anthracene/Ir(tpy)<sub>3</sub>用作发光层物质,本发明所述的电子传输材料用作电子传输层,用以制造有以下相同构造的有机电致发光器件:ITO/2-TNATA(80nm)/NPB(30nm)/3Ph-anthracene:Ir(tpy)<sub>3</sub>(30nm)/本发明所述的电子传输材料(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(500nm)。

[0041] 本发明所述有机电致发光器件可广泛应用于面板显示、照明OLED、柔性OLED、电子纸、有机感光体或有机薄膜晶体管等领域。

[0042] [实施例1]化合物1的合成



[0044] \*中间体1-1的合成

[0045] 氮气保护下,反应容器中加入8-溴-3(4H)-异喹啉酮(1.87g,8.4mmol)、2-甲氧基羰基-吡啶-3-硼酸(1.67g,9.24mmol)、四三苯基膦钯(0.7g,1.08mmol)、碳酸钾(5.3g,38.3mmol),甲苯60mL,乙醇20mL及蒸馏水20mL,在120℃条件下搅拌3h。反应结束以后蒸馏水停止反应,乙酸乙酯萃取有机层。有机层用MgSO<sub>4</sub>干燥。减压蒸馏去掉溶剂,之后用硅胶柱子提纯得到中间体1-1(1.58g,67%)。

[0046] \*中间体1-2的合成

[0047] 氮气保护下,反应器中加1-1(2.8g,10mmol)溶解在多聚磷酸中,80℃搅拌24h。反应完成后加水,有白色产品析出,过滤得到粗品。粗品过硅胶柱,得到中间体1-2(0.82g,33%)。

[0048] \*中间体1-3的合成

[0049] 氮气保护下,反应器中加入溴苯(1.95g,12.5mmol),20mL THF,在-78℃条件下慢慢滴加5mL(2.5mol/L)的正丁基锂溶液,滴加结束后搅拌0.5h,后加入中间体1-2(2.48g,10mmol),后自然升至室温反应3h,反应完成后加入酸液搅拌分液,用乙酸乙酯萃取有机层,有机层水洗三次并用无水MgSO<sub>4</sub>干燥,过柱层析纯化得到中间体1-3(2.64g,81%)。

[0050] \*中间体1-4的合成

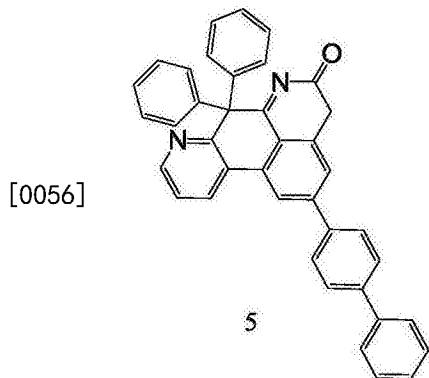
[0051] 氮气保护下,反应器中加入中间体1-3(3.26g,10mmol),20mL甲苯,加热回流,通过恒压滴液漏斗慢慢加入乙酰氯5mL,滴加完成后,继续在回流条件下搅拌3h,反应体系冷却到室温,加入石油醚静置5h,过滤得到粗产品,后用石油醚/甲苯体系重结晶得到中间体1-4(2.51g,73%)。

[0052] \*化合物1的合成

[0053] 氮气保护下,反应器中加入溴苯(1.95g,12.5mmol),20mL THF,在-78℃条件下慢慢滴加5mL(2.5mol/L)的正丁基锂溶液,滴加结束后搅拌0.5h,后加入中间体1-4(3.44g,10mmol),后自然升至室温反应3h,反应完成后加入酸液搅拌分液,用乙酸乙酯萃取有机层,有机层水洗三次,并用无水MgSO<sub>4</sub>干燥,过柱层析纯化得到化合物1(2.43g,63%)。

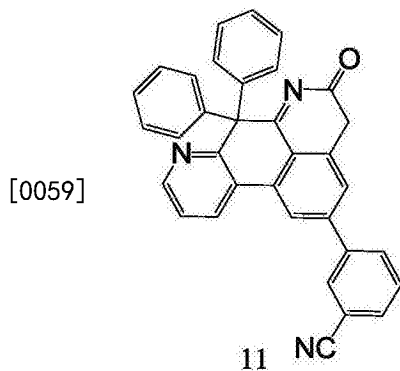
[0054] [实施例2]化合物5的合成

[0055] 按照化合物1的合成方法得到化合物5(2.58g,48%)。



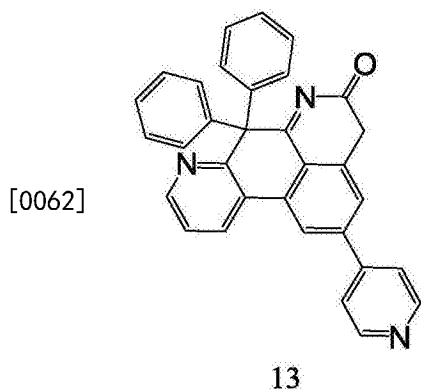
[0057] [实施例3]化合物11的合成

[0058] 按照化合物1的合成方法得到化合物11(2.58g,53%)。



[0060] [实施例4]化合物13的合成

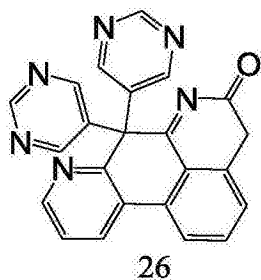
[0061] 按照化合物1的合成方法得到化合物13(2.59g,56%)。



[0063] [实施例5]化合物26的合成

[0064] 按照化合物1的合成方法得到化合物26(1.76g,45%)。

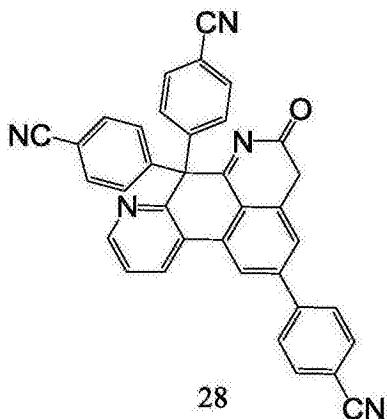
[0065]



[0066] [实施例6] 化合物28的合成

[0067] 按照化合物1的合成方法得到化合物28 (2.74g, 51%)。

[0068]



[0069] 本发明实施例合成的电子传输材料FD-MS值如表1所示。

[0070] 【表1】

[0071]

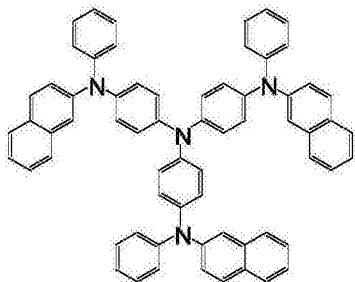
实施例	FD-MS
实施例1	m/z = 386.09 (C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O = 386.14)
实施例2	m/z = 538.21 (C <sub>39</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O = 538.2)
实施例3	m/z = 487.08 (C <sub>34</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O = 487.17)
实施例4	m/z = 463.11 (C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O = 463.17)
实施例5	m/z = 390.15 (C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O = 390.12)
实施例6	m/z = 537.20 (C <sub>36</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O = 537.16)

[0072] [对比实施例1] 器件制备实施例:

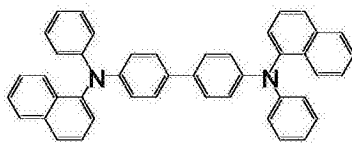
[0073] 将ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次, 超声波洗涤30分钟, 用蒸馏水反复清洗2次, 超声波洗涤10分钟, 蒸馏水清洗结束后, 异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥, 转移到等离子体清洗机里, 将上述基板洗涤5分钟, 送到蒸镀机里。

[0074] 在已经准备好的ITO透明电极上逐层蒸镀空穴注入层2-TNATA/80nm、蒸镀空穴传输层NPB/30nm、蒸镀主体3Ph-anthracene (2,9,10-三苯基蒽): 掺杂Ir(tpy)<sub>3</sub> 10%混合/30nm、然后蒸镀电子传输层TPBi/30nm、阴极LiF/0.5nm、Al/500nm。

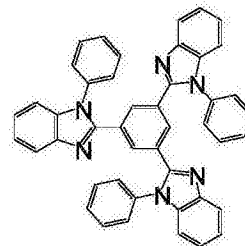
[0075]



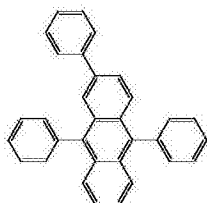
2-TNATA



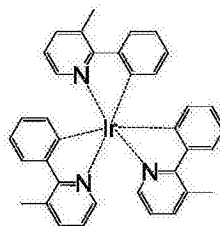
NPB



TPBi



3Ph-anthracene



Ir(tpy)<sub>3</sub>

[0076] [实施例7] 器件制备实施例：

[0077] 将对比实施例1中的TPBi换成实施例1的化合物1。

[0078] [实施例8] 器件制备实施例：

[0079] 将对比实施例1中的TPBi换成实施例2的化合物5。

[0080] [实施例9] 器件制备实施例：

[0081] 将对比实施例1中的TPBi换成实施例3的化合物11。

[0082] [实施例10] 器件制备实施例：

[0083] 将对比实施例1中的TPBi换成实施例4的化合物13。

[0084] [实施例11] 器件制备实施例：

[0085] 将对比实施例1中的TPBi换成实施例5的化合物26。

[0086] [实施例12] 器件制备实施例：

[0087] 将对比实施例1中的TPBi换成实施例6的化合物28。

[0088] 本发明实施例7-12以及对比实施例1制备的发光器件的发光特性测试结果如表2所示。

[0089] [表2]

[0090]

实验编号	电子传输层材料	电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	效率 (cd/A)	寿命 (hrs)
对比实施例 1	TPBi	20	18.3	10900

[0091]

实施例 7	化合物 1	20	19.3	14800
实施例 8	化合物 5	20	20.8	15400
实施例 9	化合物 11	20	22.9	16900
实施例 10	化合物 13	20	21.2	15700
实施例 11	化合物 26	20	24.3	17800
实施例 12	化合物 28	20	25.6	18400

[0092] 以上结果表明,本发明的电子传输材料应用于有机电致发光器件中,尤其是作为电子传输层,其有机电致发光器件的发光效率和寿命有显著提高,本发明的电子传输材料是性能良好的有机发光材料。

[0093] 应当指出,本发明用个别实施方案进行了特别描述,但在不脱离本发明原理的前提下,本领域普通技术人可对本发明进行各种形式或细节上的改进,这些改进也落入本发明的保护范围内。