



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110669059 A

(43)申请公布日 2020.01.10

(21)申请号 201910831723.9

H01L 51/50(2006.01)

(22)申请日 2019.09.04

H01L 51/54(2006.01)

(71)申请人 武汉华星光电半导体显示技术有限公司

地址 430079 湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道666号光谷生物创新园C5栋305室

(72)发明人 罗佳佳

(74)专利代理机构 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙) 44300

代理人 黄威

(51)Int.Cl.

C07D 498/16(2006.01)

C07F 7/08(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

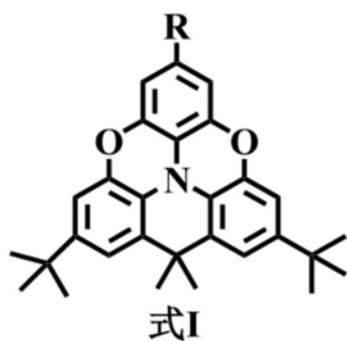
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

空穴传输材料及其制备方法、有机发光器件

(57)摘要

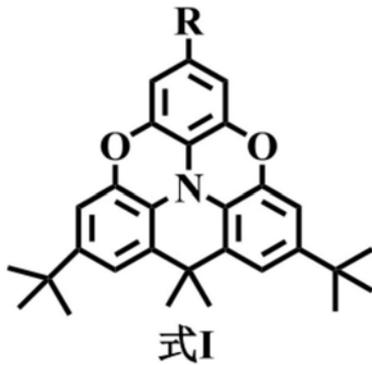
本发明公开了一种空穴传输材料及其制备方法、有机发光器件,所述空穴传输材料包括具有如式I所示的化学结构的化合物:



其中,R为给电子

基团。本发明通过以氧环吡啶为核心,再配上其他给电子基团,以作为空穴传输材料,使得空穴传输材料具有较高的空穴迁移率以及合适的能级,提高了有机发光器件的发光效率,提高了显示效果。

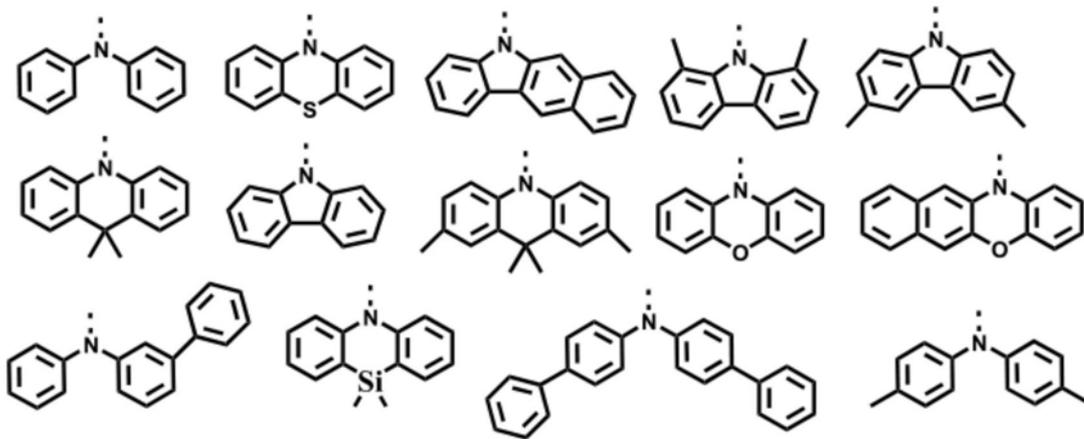
1. 一种空穴传输材料,其特征在于,所述空穴传输材料包括具有如式I所示的化学结构的化合物:



其中,R为给电子基团。

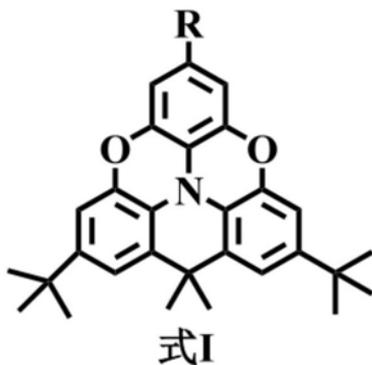
2. 根据权利要求1所述的空穴传输材料,其特征在于,所述R包括咪唑基或其衍生物、二苯胺基或其衍生物、吩噻嗪基或其衍生物、或吡啶基或其衍生物。

3. 根据权利要求2所述的空穴传输材料,其特征在于,所述R包括以下基团中的任意一种:



4. 一种空穴传输材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

在保护气体氛围下,向卤代氧环吡啶以及R的氢化物中加入催化剂,并溶于有机溶剂,进行偶联反应得到具有如式I所示的化学结构的化合物:

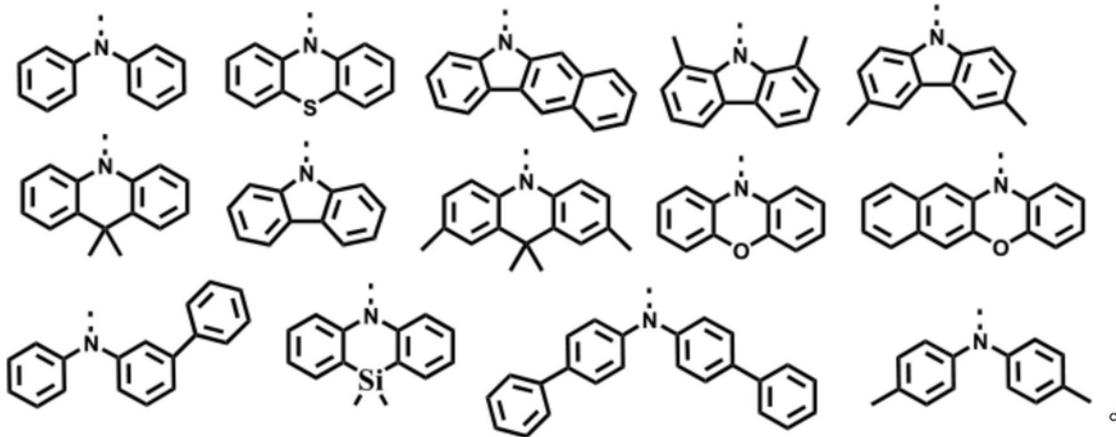


其中,R为电子给基团。

5. 根据权利要求4所述的空穴传输材料的制备方法,其特征在于,所述R包括咪唑基或其衍生物、二苯胺基或其衍生物、吩噻嗪基或其衍生物、或吡啶基或其衍生物。

6. 根据权利要求5所述的空穴传输材料的制备方法,其特征在于,所述R包括以下基团

中的任意一种：



7. 根据权利要求4所述的空穴传输材料的制备方法,其特征在于,所述卤代氧环吡啶与所述R的氢化物的摩尔比为5:6,且所述方法更包括以下步骤:

在所述偶联反应中加入第一催化剂、第二催化剂以及碱性物质;以及在偶联反应完成后,进行冷却、萃取以及柱层析得到所述化合物。

8. 根据权利要求7所述的空穴传输材料的制备方法,其特征在于,所述第一催化剂包括二价的钯催化剂,所述第二催化剂包括三叔丁基膦四氟硼酸盐,所述碱性物质包括叔丁醇钠或叔丁醇钾,以及所述有机溶剂包括除水除氧的甲苯。

9. 一种有机发光器件,其特征在于,所述有机发光器件包括第一电极、第二电极、以及设置于所述第一电极与所述第二电极之间的功能层,且所述功能层包括如权利要求1至3任一项所述的空穴传输材料。

10. 根据权利要求9所述的有机发光器件,其特征在于,所述功能层包括:

空穴注入层,设置于所述第一电极上;

空穴传输层包括所述空穴传输材料,并设置于所述空穴注入层上;

电子阻挡层,设置于所述空穴传输层上;

发光层,设置于所述电子阻挡层上;

空穴阻挡层,设置于所述发光层上;

电子传输层,设置于所述空穴阻挡层上;以及

电子注入层,设置于所述电子传输层上。

空穴传输材料及其制备方法、有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,尤其涉及一种空穴传输材料及其制备方法、有机发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(organic light-emitting diodes,OLEDs)以其主动发光不需要背光源、发光效率高、可视角度大、响应速度快、温度适应范围大、生产加工工艺相对简单、驱动电压低,能耗小,更轻更薄,柔性显示等优点以及巨大的应用前景,吸引了众多研究者的关注。

[0003] 在OLED中,按照功能分,可分为空穴注入材料,空穴传输材料,空穴阻挡材料,发光主体材料,发光客体材料,电子注入材料,电子传输材料,电子阻挡材料,金属阴极,光耦合输出材料,对于目前使用的顶发射OLED器件中,空穴传输材料作为最厚的一层(量产材料消耗量最大),其能级以及空穴迁移率一直存在矛盾的关系,开发匹配能级以及高迁移率的空穴传输材料迫在眉睫。

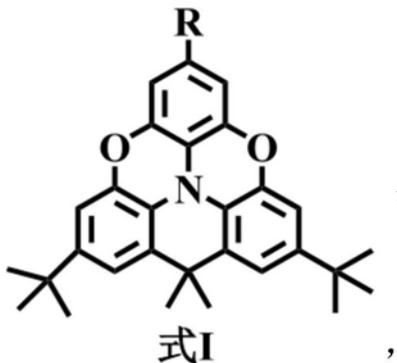
发明内容

[0004] 本发明提供一种空穴传输材料及其制备方法、有机发光器件,能够提高空穴传输材料的迁移率,以解决现有技术中空穴传输材料的能级不匹配以及迁移率不高,进而影响显示的技术问题。

[0005] 为解决上述问题,本发明提供的技术方案如下:

[0006] 本发明提供一种空穴传输材料,所述空穴传输材料包括具有如式I所示的化学结构的化合物:

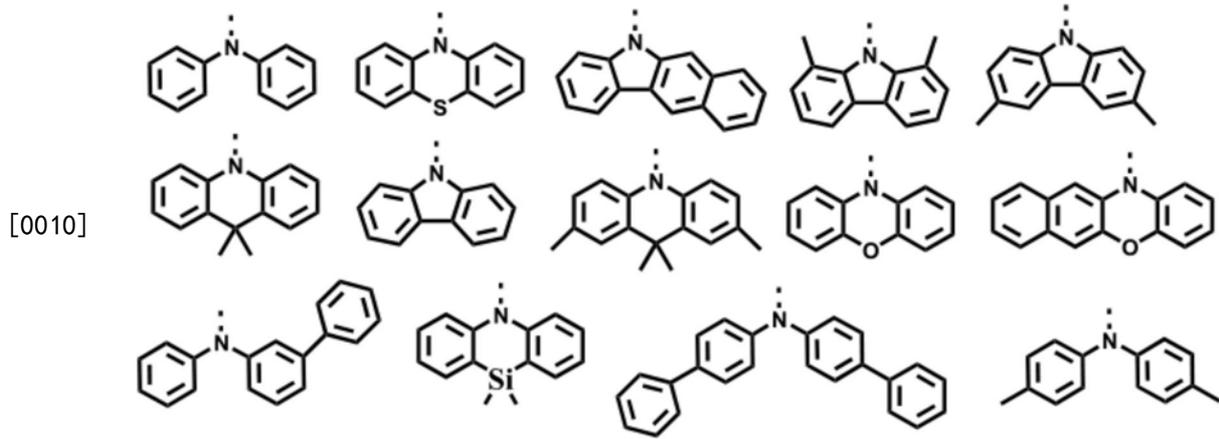
[0007]



其中,R为给电子基团。

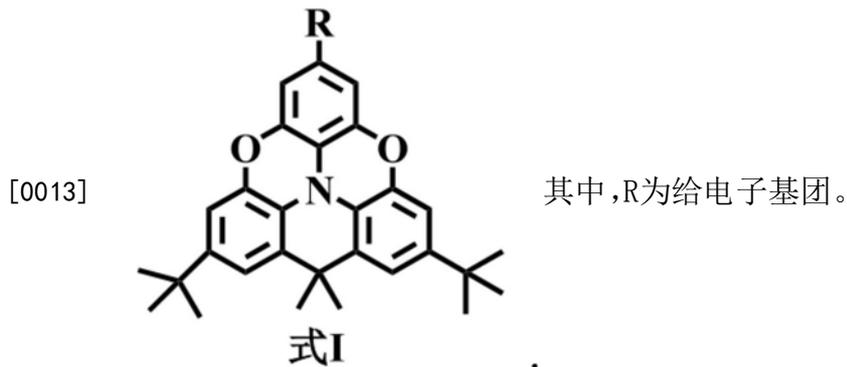
[0008] 根据本发明一优选实施例,所述R包括咪唑基或其衍生物、二苯胺基或其衍生物、吩噻嗪基或其衍生物、或吡啶基或其衍生物。

[0009] 根据本发明一优选实施例,所述R包括以下基团中的任意一种:



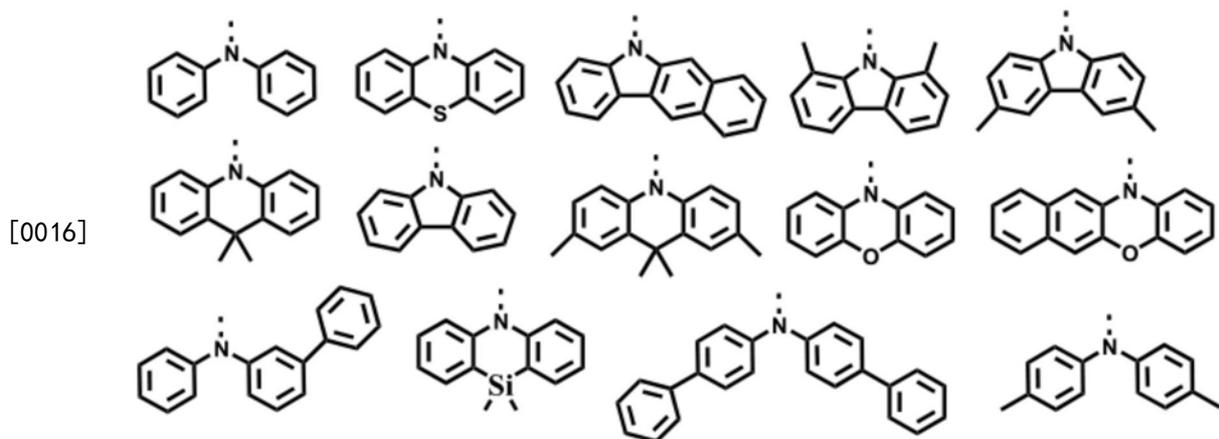
[0011] 一种空穴传输材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0012] 在保护气体氛围下,向卤代氧环吡啶以及R的氢化物中加入催化剂,并溶于有机溶剂,进行偶联反应得到具有如式I所示的化学结构的化合物:



[0014] 根据本发明一优选实施例,所述R包括咪唑基或其衍生物、二苯胺基或其衍生物、吩噻嗪基或其衍生物、或吡啶基或其衍生物。

[0015] 根据本发明一优选实施例,所述R包括以下基团中的任意一种:



[0017] 根据本发明一优选实施例,所述卤代氧环吡啶与所述R的氢化物的摩尔比为5:6,且所述方法更包括以下步骤:

[0018] 在所述偶联反应中加入第一催化剂、第二催化剂以及碱性物质;以及

[0019] 在偶联反应完成后,进行冷却、萃取以及柱层析得到所述化合物。

[0020] 根据本发明一优选实施例,所述第一催化剂包括二价的钯催化剂,所述第二催化

剂包括三叔丁基膦四氟硼酸盐,所述碱性物质包括叔丁醇钠或叔丁醇钾,以及所述有机溶剂包括除水除氧的甲苯。

[0021] 一种有机发光器件,所述有机发光器件包括第一电极、第二电极、以及设置于所述第一电极与所述第二电极之间的功能层,且所述功能层包括如上所述的空穴传输材料。

[0022] 根据本发明一优选实施例,所述功能层包括:

[0023] 空穴注入层,设置于所述第一电极上;

[0024] 空穴传输层包括所述空穴传输材料,并设置于所述空穴注入层上;

[0025] 电子阻挡层,设置于所述空穴传输层上;

[0026] 发光层,设置于所述电子阻挡层上;

[0027] 空穴阻挡层,设置于所述发光层上;

[0028] 电子传输层,设置于所述空穴阻挡层上;以及

[0029] 电子注入层,设置于所述电子传输层上。

[0030] 本发明的有益效果为:本发明通过以氧环吡啶为核心,再配上其他给电子基团,以作为空穴传输材料,使得空穴传输材料具有较高的空穴迁移率以及合适的能级,提高了有机发光器件的发光效率,提高了显示效果。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0032] 图1为本发明实施例提供的有机发光器件结构示意图。

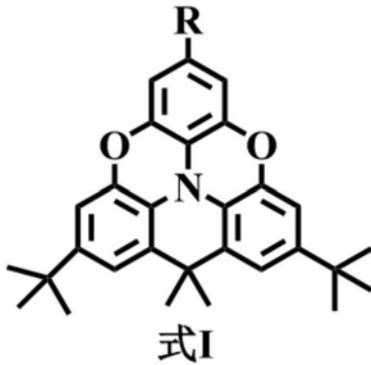
具体实施方式

[0033] 以下各实施例的说明是参考附加的图示,用以例示本发明可用以实施的特定实施例。本发明所提到的方向用语,例如[上]、[下]、[前]、[后]、[左]、[右]、[内]、[外]、[侧面]等,仅是参考附加图式的方向。因此,使用的方向用语是用以说明及理解本发明,而非用以限制本发明。在图中,结构相似的单元是用以相同标号表示。

[0034] 本发明针对现有的空穴传输材料及其制备方法、有机发光器件,由于其能级以及空穴迁移率一直存在矛盾的关系,从而影响空穴传输材料的能级匹配以及迁移率的提高,进而影响显示的技术问题,本实施例能够解决该缺陷。

[0035] 本发明实施例提供一种空穴传输材料,所述空穴传输材料包括具有如式I所示的化学结构的化合物:

[0036]



其中,R为给电子基团。

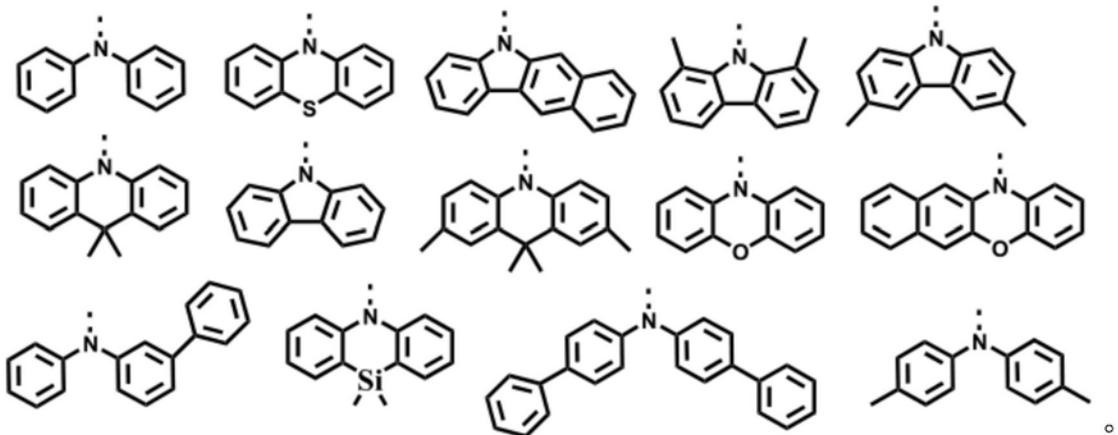
[0037] 其中,所述化合物以氧环吡啶为核心,并配上给电子基团R,以提高所述空穴传输材料的空穴迁移率。

[0038] 在具体实施应用过程中,空穴传输材料作为最厚的一层,即量产材料消耗量最大,其能级以及空穴迁移率一直存在矛盾的关系,而本实施例提供的空穴传输材料以氧环吡啶为核心,并配上给电子基团,使得空穴传输材料具有较高的空穴迁移率以及合适的能级,提高了有机发光器件的发光效率,提高了显示效果。

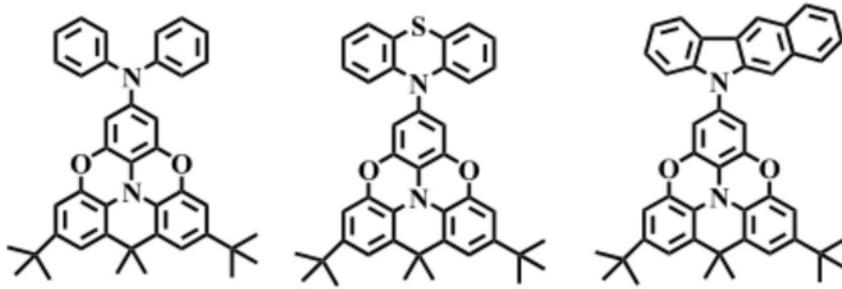
[0039] 更进一步地,所述R包括咪唑基或其衍生物、二苯胺基或其衍生物、吩噻嗪基或其衍生物、或吡啶基或其衍生物。

[0040] 具体地,所述R包括以下基团中的任意一种:

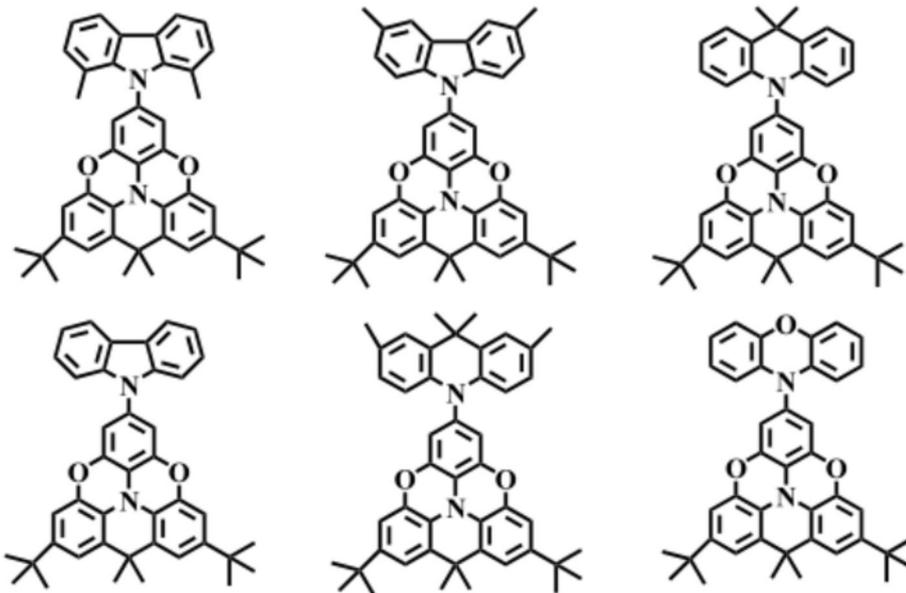
[0041]



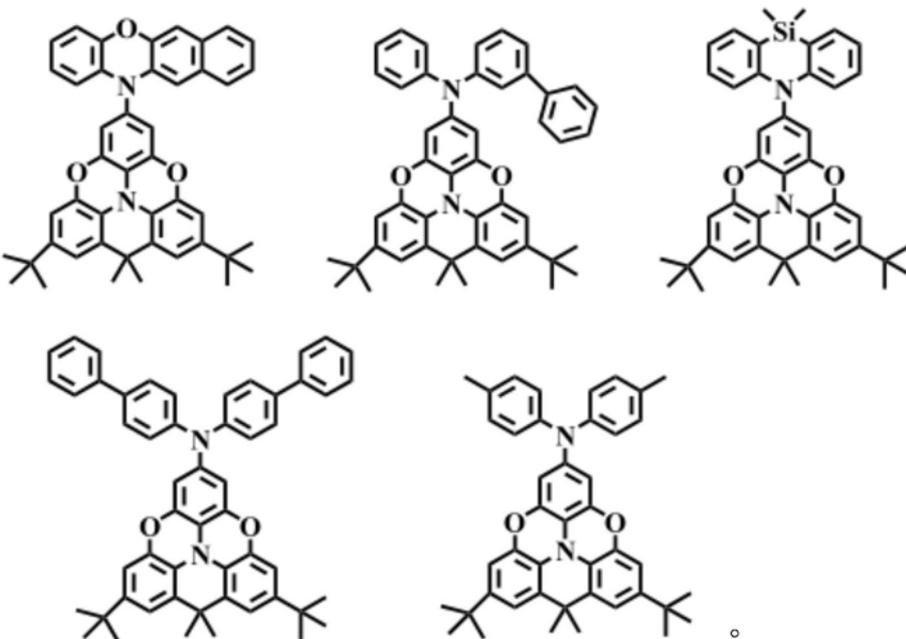
[0042] 则所述化合物包括以下化合物中的任意一种:



[0043]

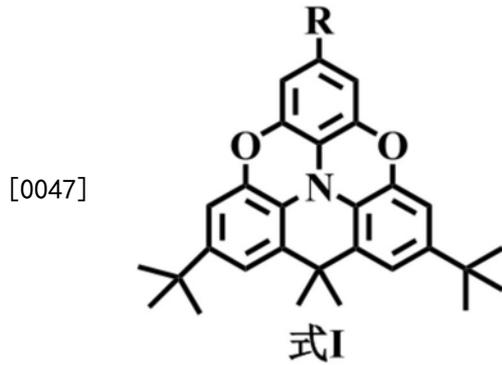


[0044]



[0045] 另外,本发明实施例还提供一种空穴传输材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0046] 在保护气体氛围下,向卤代氧环吡啶以及R的氢化物中加入催化剂,并溶于有机溶剂,进行偶联反应得到具有如式I所示的化学结构的化合物:



其中,R为给电子基团。

[0048] 具体地,所述卤代氧环吡啶与所述R的氢化物的摩尔比为5:6,且所述方法更包括以下步骤:

[0049] 在所述偶联反应中加入第一催化剂、第二催化剂以及碱性物质;以及

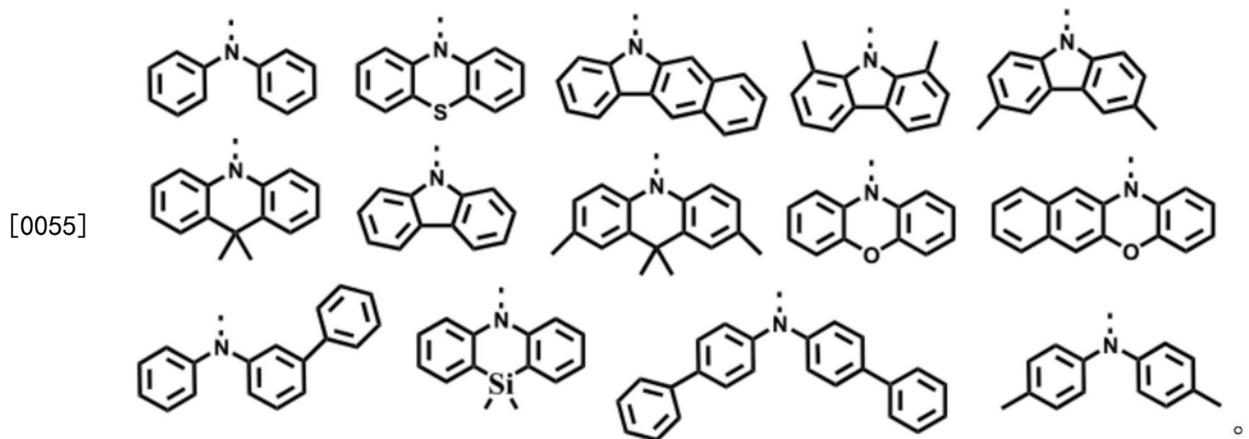
[0050] 在偶联反应完成后,进行冷却、萃取以及柱层析得到所述化合物。

[0051] 其中,所述第一催化剂包括二价的钯催化剂,所述第二催化剂包括三叔丁基膦四氟硼酸盐,所述碱性物质包括叔丁醇钠或叔丁醇钾,以及所述有机溶剂包括除水除氧的甲苯。

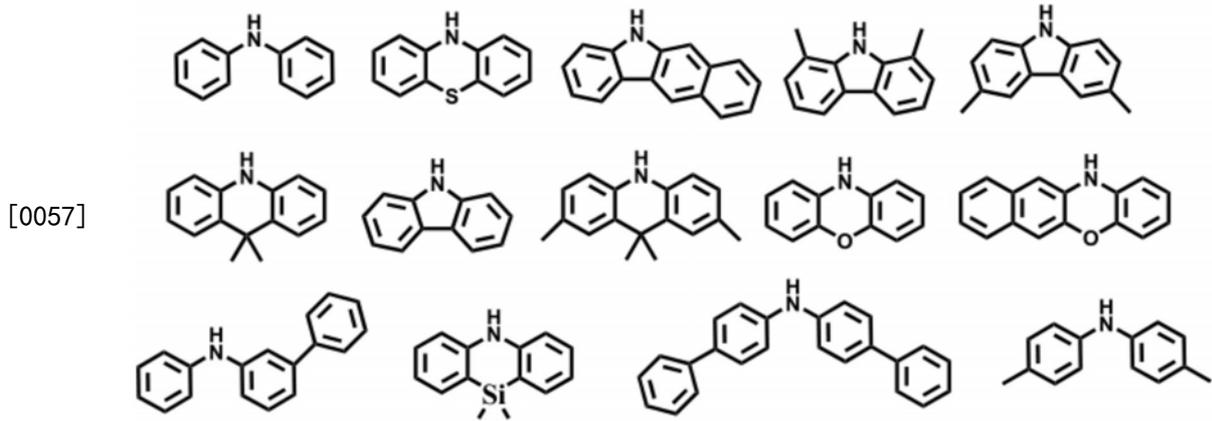
[0052] 所述碱性物质为反应提供碱性环境,以便于反应的进行。

[0053] 另外,所述R包括咪唑基或其衍生物、二苯胺基或其衍生物、吩噻嗪基或其衍生物、或吡啶基或其衍生物。

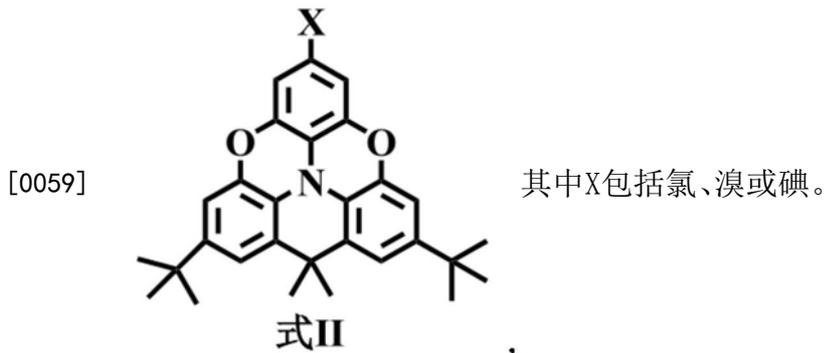
[0054] 则所述R包括以下基团中的任意一种:



[0056] 则所述R的氢化物包括以下化合物中的任意一种:

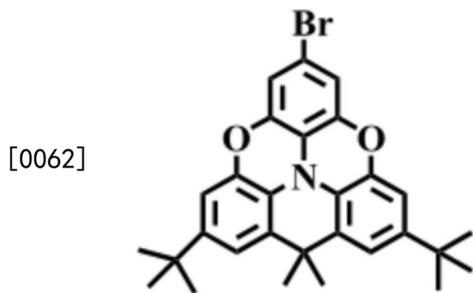


[0058] 且所述卤代氧环吡啶的结构式如式 II 所示：



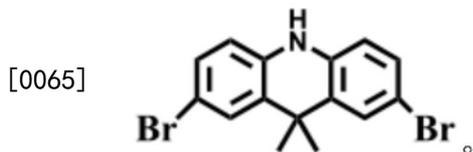
[0060] 在本发明的实施例中,均以溴代氧环吡啶为例,以作说明。

[0061] 即所述溴代氧环吡啶的结构式如下式所示：

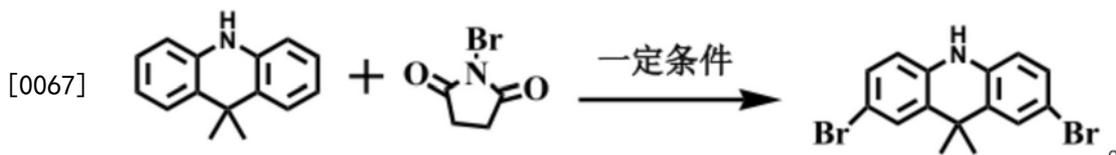


[0063] 且所述溴代氧环吡啶的制备过程如下：

[0064] S10、将9,9'-二甲基吡啶以及N-溴代丁二酰胺溶于第一有机溶剂,经反应得到第一中间体,且所述第一中间体的结构式如下式所示：

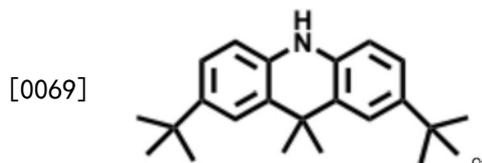


[0066] 其反应式如下所示：

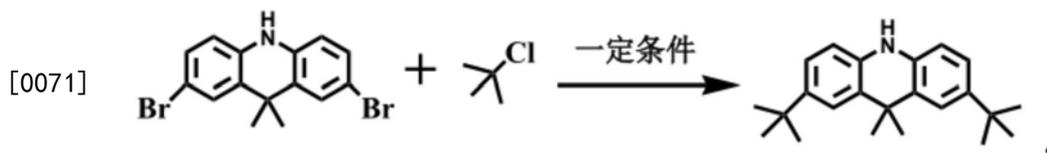


[0068] S20、向所述第一中间体、氯代叔丁基以及氢化钠中加入第二有机溶剂,经反应得

到第二中间体,且所述第二中间体的结构式如下式所示:

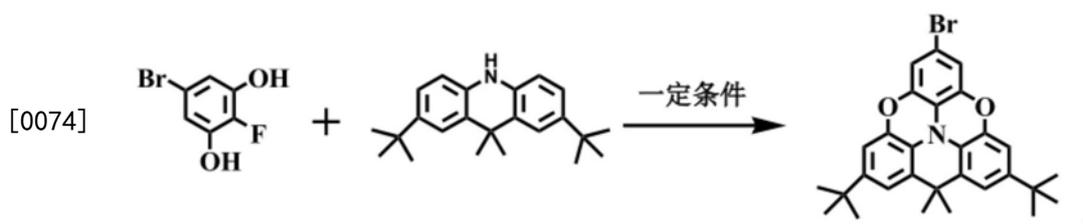


[0070] 其反应式如下所示:



[0072] S30、向2-氟-5-溴-1,3-二苯酚、所述第二中间体以及氢化钠中加入第三有机溶剂,经反应得到所述溴代氧环吡啶。

[0073] 其反应式如下所示:



[0075] 其中,所述第一有机溶剂包括除水除氧的N,N'-二甲基二苯胺,所述第二有机溶剂包括除水除氧的四氢呋喃,所述第三有机溶剂包括除水除氧的四氢呋喃。

[0076] 另外,所述步骤S10、S20以及S30中,反应得到的溶液还要经过冷却、萃取以及柱层析,最终分别得到所述第一中间体、所述第二中间体以及所述溴代氧环吡啶。

[0077] 具体地,下面根据本实施例提供的反应数据详述反应过程。

[0078] 第一步,向250mL反应器中加入9,9'-二甲基吡啶(2.09g,10mmol),N-溴代丁二酰胺(NBS,4.25g,24mmol),在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的N,N'-二甲基二苯胺(DMF),在140℃下反应48小时。

[0079] 冷却至室温,将反应液倒入200mL冰水中,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶,柱层析(二氯甲烷:正己烷,v:v,1:3)分离纯化,得白色粉末3.1g,即所述第一中间体,产率86%。MS(EI)m/z:[M]⁺:364.85。

[0080] 第二步,向250mL反应器中加入第一步中得到的所述第一中间体(3.64g,10mmol),氯代叔丁基(2.22g,24mmol),NaH(0.58g,24mmol),在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的四氢呋喃(THF),在60℃下反应24小时。

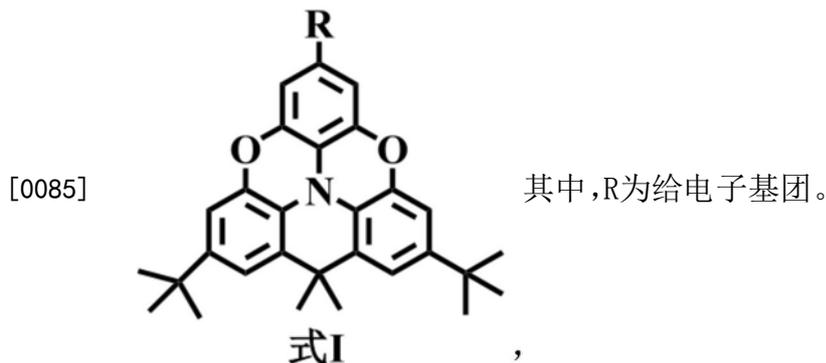
[0081] 冷却至室温,将反应液倒入200mL冰水中,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶,柱层析(二氯甲烷:正己烷,v:v,1:4)分离纯化,得白色粉末1.8g,即所述第二中间体,产率56%。MS(EI)m/z:[M]⁺:321.21。

[0082] 第三步,向250mL反应器中加入2-氟-5-溴-1,3-二苯酚(2.06g,10mmol),以及第二步中得到的所述第二中间体(3.21g,10mmol),NaH(0.96g,40mmol),在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的四氢呋喃,在60℃下反应24小时。

[0083] 冷却至室温,将反应液倒入200mL冰水中,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶,柱层析(二氯甲烷:正己烷,v:v,1:4)分离纯化,得白色粉末1.6g,即所述溴代氧环吡

啉,产率32%。MS (EI) m/z: [M]⁺:503.04。

[0084] 则以所述溴代氧环吡啉以及R的氢化物为原料,并反应制得如式I所示的化学结构的化合物:



[0086] 下面结合本实施例提供的反应数据以及所述R的氢化物中的其中三种为例,以作说明。

[0087] 实施例一

[0088] 向250mL反应器中加入反应原料,包括所述溴代氧环吡啉(2.52g,5mmol),3,6-二甲基咪唑(1.17g,6mmol)。

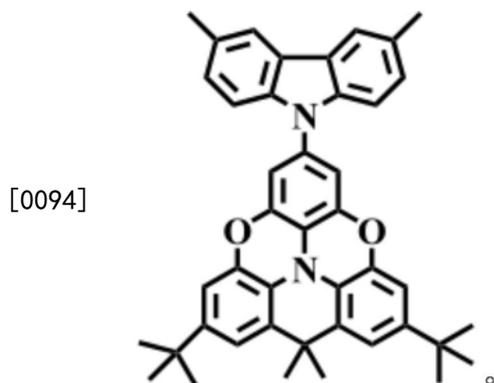
[0089] 再加入第一催化剂醋酸钨(90mg,0.4mmol)和第二催化剂三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.34g,1.2mmol)。

[0090] 然后在手套箱中加入碱性物质,即叔丁醇钠(0.58g,6mmol),以使反应处于碱性环境下。

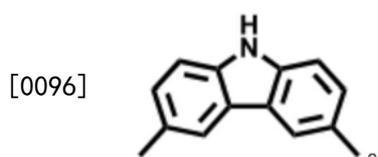
[0091] 在氩气氛围下打入100mL有机溶剂,即事先除水除氧的甲苯,在120℃下反应24小时。

[0092] 冷却至室温,将反应液倒入200mL冰水中,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶,柱层析(二氯甲烷:正己烷,v:v,1:3)分离纯化,得白色粉末2.3g,即第一化合物,产率74%。MS (EI) m/z: [M]⁺:618.22。

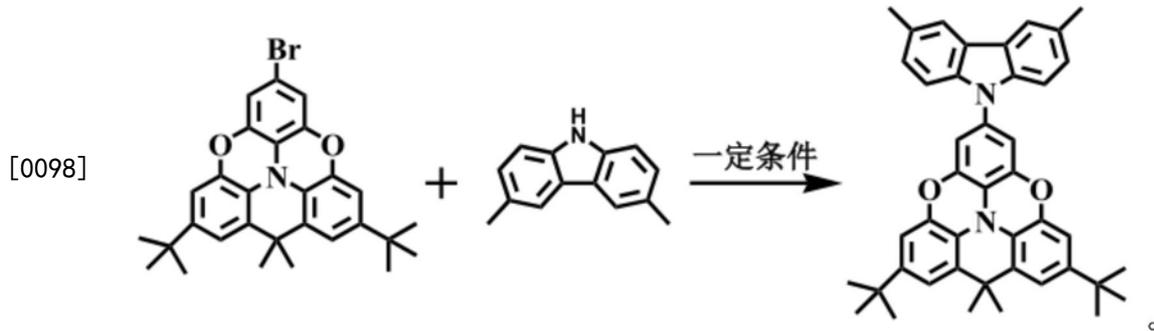
[0093] 且所述第一化合物的结构式如下所示:



[0095] 所述R的氢化物为3,6-二甲基咪唑,其结构式如下所示:



[0097] 则所述反应过程如下所示：



[0099] 实施例二

[0100] 向250mL反应器中加入反应原料，即所述溴代氧环吡啶(2.52g, 5mmol)，二苯胺(1.01g, 6mmol)。

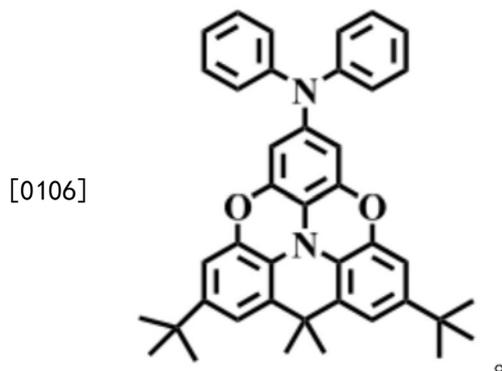
[0101] 再加入第一催化剂醋酸钨(90mg, 0.4mmol)和第二催化剂三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.34g, 1.2mmol)。

[0102] 然后在手套箱中加入碱性物质，即叔丁醇钠(0.58g, 6mmol)，以使反应处于碱性环境下。

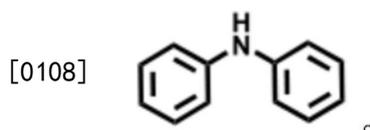
[0103] 在氩气氛围下打入100mL有机溶剂，即事先除水除氧的甲苯，在120℃下反应24小时。

[0104] 冷却至室温，将反应液倒入200mL冰水中，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:3)分离纯化，得白色粉末2.2g，即第二化合物，产率74%。MS (EI) m/z: [M]⁺: 592.23。

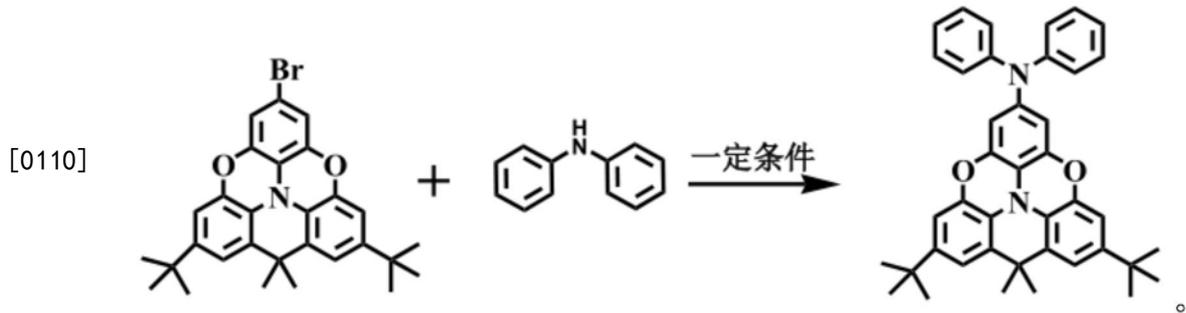
[0105] 且所述第二化合物的结构式如下：



[0107] 所述R的氢化物为二苯胺，其结构式如下所示：



[0109] 则所述反应过程如下所示：



[0111] 实施例三

[0112] 向250mL反应器中加入反应原料,包括所述溴代氧环吡啶(2.52g,5mmol),以及9,9'-二甲基吡啶(2.25g,6mmol)。

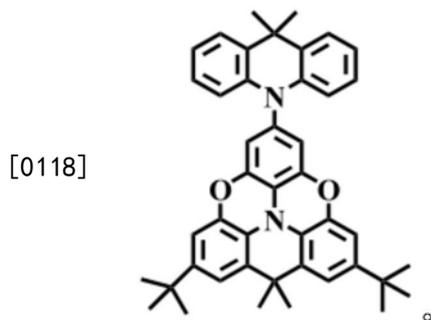
[0113] 再加入第一催化剂醋酸钯(90mg,0.4mmol)和第二催化剂三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.34g,1.2mmol)。

[0114] 然后在手套箱中加入碱性物质叔丁醇钠(0.58g,6mmol),以使反应处于碱性环境下。

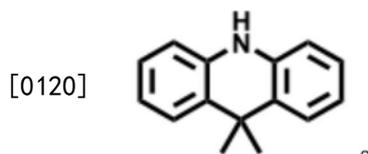
[0115] 在氩气氛围下打入100mL有机溶剂,即事先除水除氧的甲苯,在120℃下反应24小时。

[0116] 冷却至室温,将反应液倒入200mL冰水中,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶,柱层析(二氯甲烷:正己烷,v:v,1:3)分离纯化,得白色粉末2.1g,即得到第三化合物,产率66%。MS(EI)m/z:[M]⁺:632.21。

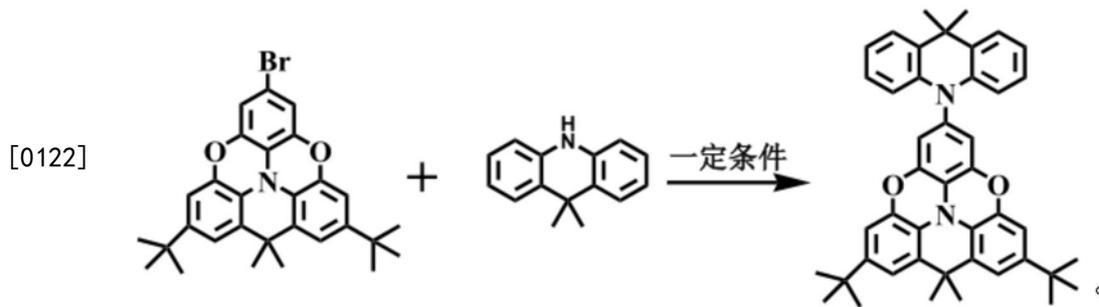
[0117] 且所述第三化合物的结构式如下:



[0119] 所述R的氢化物为9,9'-二甲基吡啶,其结构式如下所示:



[0121] 则所述反应过程如下所示:



[0123] 且本发明实施例还提供上述三种化合物产物的电化学能级数据,如下表所示:

[0124] 表1电化学能级表

[0125]

	HOMO (eV)	LUMO (eV)
第一化合物	-5.53	-2.51
第二化合物	-5.61	-2.53
第三化合物	-5.63	-2.52

[0126] 从表一中可以看到,所有化合物的LUMO能级相差不大,这是由于LUMO分布在相同的中心核上,而它们的HOMO则分布在给电子基团3,6-二甲基咪唑,二苯胺,以及9,9'-二甲基吡啶上,由于这些给电子基团的给电子能力有强弱,因此它们的能级表现出差异性。给电子能力的表现为9,9'-二甲基吡啶 \approx 二苯胺 $>$ 3,6-二甲基咪唑,因此这些化合物的HOMO能级表现为第三化合物 \approx 第二化合物 $>$ 第一化合物。

[0127] 且所述第一化合物、所述第二化合物以及所述第三化合物的HOMO能级都在-5.6eV左右,这与P-dopant的-5.50eV比较匹配,并且所述第一化合物、所述第二化合物以及所述第三化合物的能级依次升高。

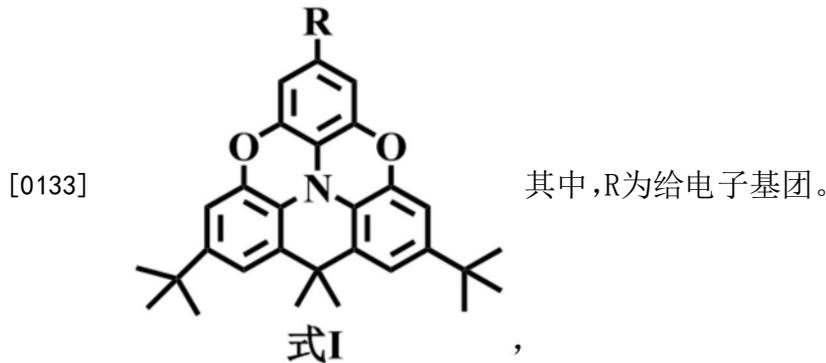
[0128] 另外,如图1所示,本发明实施例还提供一种有机发光器件,且所述有机发光器件包括第一电极102、第二电极110、以及设置于所述第一电极102与所述第二电极110之间的功能层,且所述功能层包括所述空穴传输材料。

[0129] 且所述有机发光器件包括基板101,设置于所述基板101上的第一电极102,设置于所述第一电极102上的功能层,设置于所述功能层上第二电极110,以及设置于所述第二电极110上的光耦合输出层111。

[0130] 具体地,所述功能层包括设置于所述第一电极102上的空穴注入层103,设置于所述空穴注入层103上的空穴传输层104,设置于所述空穴传输层104上的电子阻挡层105,设置于所述电子阻挡层105上的发光层106,设置于所述发光层106上的空穴阻挡层107,设置于所述空穴阻挡层107上的电子传输层108,以及设置于所述电子传输层108上的电子注入层109。

[0131] 其中,所述空穴传输层104包括所述空穴传输材料。

[0132] 所述空穴传输材料包括具有如式I所示的化学结构的化合物:



[0134] 且本发明实施例还提供分别采用上述三种化合物的有机发光器件的性能数据。

[0135] 表2有机发光器件性能数据表

[0136]

器件	空穴传输层	最高电流效率 (cd/A)	(CIE _x ,CIE _y)	最大外量子效率 (%)
第一器件	第一化合物	138.1	(0.24,0.69)	37.30%
第二器件	第二化合物	138.7	(0.25,0.70)	37.60%
第三器件	第三化合物	140.8	(0.24,0.70)	39.10%

[0137] 由表2中可以看到,第三化合物为空穴传输层的器件效率最高,第二化合物为空穴传输层的器件效率其次,第一化合物为空穴传输层的器件效率最低。

[0138] 综上,本发明实施例通过以氧环吡啶为核心,再配上其他给电子基团,以作为空穴传输材料,使得空穴传输材料具有较高的空穴迁移率以及合适的能级,提高了有机发光器件的发光效率,提高了显示效果。

[0139] 综上所述,虽然本发明已以优选实施例揭露如上,但上述优选实施例并非用以限制本发明,本领域的普通技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,均可作各种更动与润饰,因此本发明的保护范围以权利要求界定的范围为准。

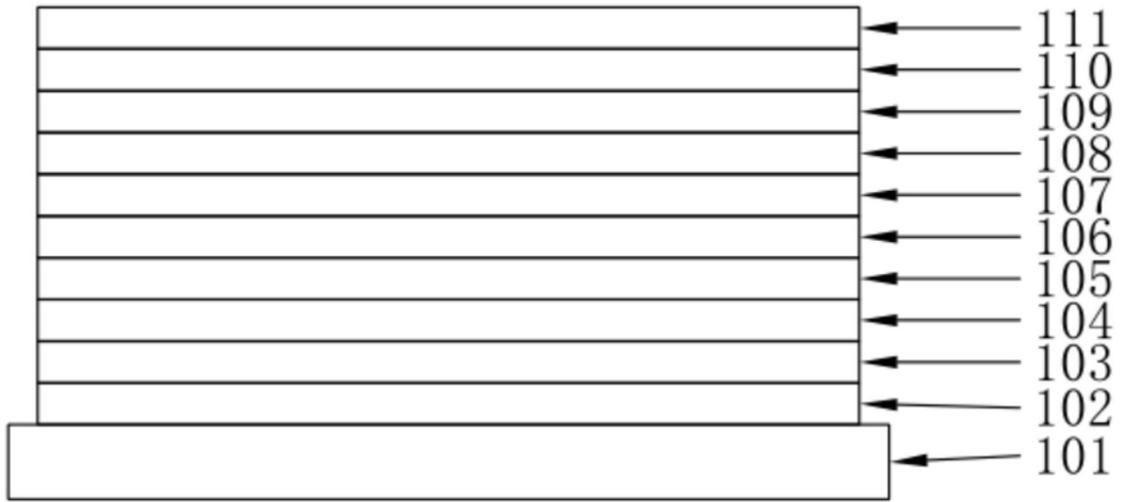


图1