



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103666459 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201310689881. 8

(22) 申请日 2013. 12. 16

(73) 专利权人 深圳市华星光电技术有限公司  
地址 518132 广东省深圳市光明新区塘明大道9—2号

(72) 发明人 朱旭辉 王历平 夏炎 王宜凡 邹清华

(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 刁文魁 唐秀萍

(51) Int. Cl.

C07D 401/10(2006. 01)

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2005289914 A, 2005. 10. 20,  
WO 2007077456 A1, 2007. 07. 12,  
KR 20110079402 A, 2011. 07. 07,  
KR 20110138596 A, 2011. 12. 28,  
WO 2013057922 A1, 2013. 04. 25,  
Yuan Li et al.. Asymmetrically  
4, 7-Disubstituted Benzothiadiazoles as  
Efficient Non-doped Solution-Processable  
Green Fluorescent Emitters. 《Organic  
Letters》. 2009,  
Yuan Li et al.. Structure-properties  
relationships in solution-processable  
single-material molecular emitters for  
efficient green organic light-emitting  
diodes. 《Organic Electronics》. 2012,

审查员 曹雪娇

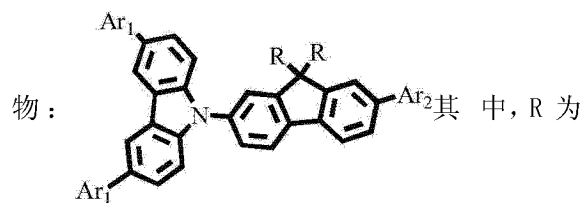
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

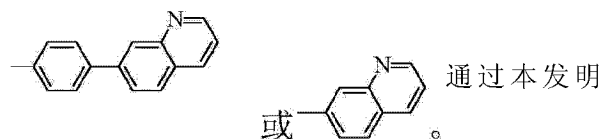
蓝色荧光有机材料及其有机发光二极管面板

(57) 摘要

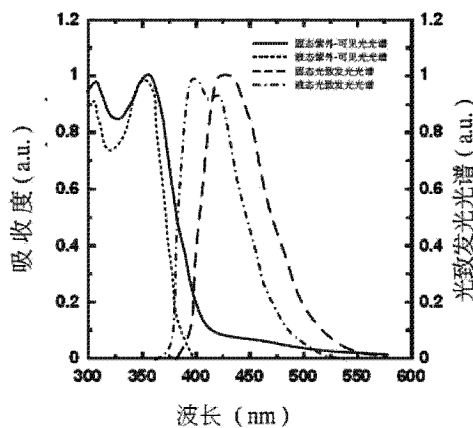
本发明公开一种蓝色荧光有机材料, 其特征在于, 包含具有如下结构的有机化合物:



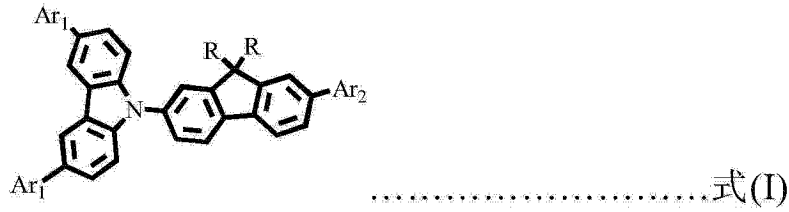
其中, R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的烷氧基或含有取代基的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的芳香基; Ar<sub>1</sub>为 H、苯基、稠环芳基或取代苯基以及取代稠环芳基; Ar<sub>2</sub>为:



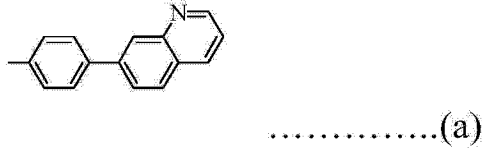
通过本发明的蓝色荧光有机材料, 能够提高蓝色光的发光效率、稳定性、色纯度, 达成更接近全自然色显示的效果。



1. 一种蓝色荧光有机材料,其特征在于,包含具有如下式 (I) 结构的有机化合物:

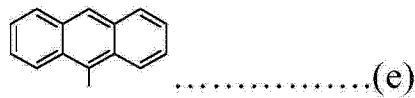
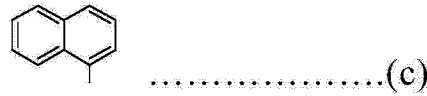


其中,R为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷氧基或含有取代基的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的芳香基;Ar<sub>1</sub> 为 H、苯基、稠环芳基或取代苯基以及取代稠环芳基;Ar<sub>2</sub> 为:

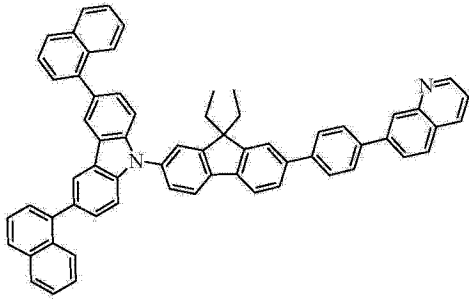


2. 如权利要求 1 所述之蓝色荧光有机材料,其特征在于,所述 Ar<sub>1</sub> 具有萘环、蒽环或菲环的结构。

3. 如权利要求 2 所述之蓝色荧光有机材料,其特征在于,所述 Ar<sub>1</sub> 为具有下列结构的取代基中的一种:



4. 如权利要求 3 所述之蓝色荧光有机材料,其特征在于,当 R 为乙烷基, Ar<sub>1</sub> 为 (c) 且 Ar<sub>2</sub> 为 (a) 时,所述有机化合物之结构如下式 1 所示:



.....式 1。

5. 一种有机发光二极管面板,其特征在于,包括一上电极、一下电极、一发光层以及至少一导电层,其中所述发光层包含如权利要求 1 所述之蓝色荧光有机材料。

6. 如权利要求 5 所述之有机发光二极管面板,其特征在于,所述上电极材质为氧化铟锡。

7. 如权利要求 5 所述之有机发光二极管面板,其特征在于,所述下电极为金属阴极。

## 蓝色荧光有机材料及其有机发光二极管面板

### 技术领域

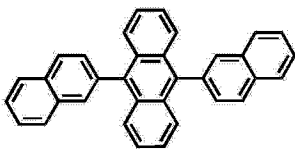
[0001] 本发明是有关于一种蓝色荧光有机材料,特别是有关于一种用于有机发光二极管面板的发光层中的蓝色荧光有机材料。

### 背景技术

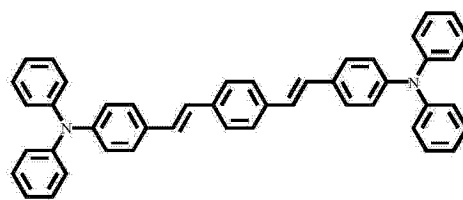
[0002] 自从 Tang 和 VanSlyke 制备了以小分子有机金属配合物“八羟基喹啉铝”(Alq<sub>3</sub>) 作为电子传输以及发光层材料的“三明治型”薄膜有机电致发光二极管 (OLEDs) 以来,基于真空热蒸镀成膜技术的小分子电致发光元件已经成功应用于一些消费电子产品的显示屏。为了实现全色的显示,需要高色纯度、高寿命、高效率的红绿蓝三基色发光材料。然而相对于绿色和红色发光材料,由于蓝色荧光较宽的带隙,影响了载流子的注入(特别是电子的注入)以及空穴和电子的注入平衡,使得蓝色 OLEDs 在发光效率和稳定性方面较绿色及红色 OLEDs 差。为进一步提高 OLEDs 的性能,开发性能优异的蓝色发光材料,特别是深蓝色的发光材料,更显得迫切和引人注目。

[0003] 在蓝色发光材料的设计制备方面,取得了很大进展。比如,较早专利 US005935721A 中报道了一种蓝色发光化合物 9,10-二(2-萘基)蒽(简称 AND, 9,10-di(naphth-2-yl)anthracene),该化合物以蒽结构为中央部分,在蒽的 9,9 位用萘基取代,获得 3.5cd/A 的发光效率,在亮度为 100cd/cm<sup>2</sup> 时的色坐标为 (0.153, 0.228)。又如,在 2004 年专利 US005891554A 的报道中,以苯乙烯基为桥,其两端为三苯胺、苯胺或咔唑芳基的蓝色荧光材料(如 DSA-Ph, 1-4-di-[4-(N,N-di-phenyl)amino]styryl-benzene),通过掺杂作为客体,在电流密度为 20mA/cm<sup>2</sup> 时,其发光效率为 9.7cd/A,但其色坐标位于天蓝色光的 (0.16, 0.32)。除此之外,一些其它蓝光材料也有很大的进展。

[0004]



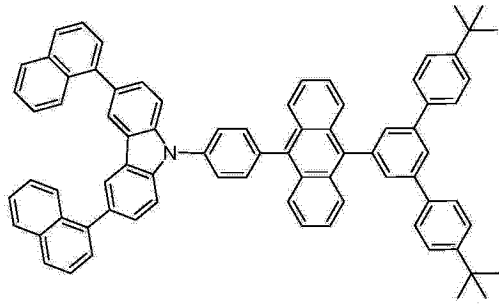
AND



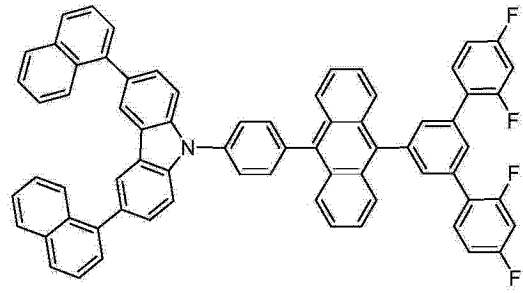
DSA-Ph

[0005] 基于这些进展,我们近期的专利 CN200710031271 中报道了一类具有不对称结构的蓝光材料 B1 和 B2。这类蓝光材料具有固态光致发光效率、色纯度高,非晶态特性、空穴传输性能好,易合成纯化等优点。

[0006]



B1



B2

[0007] 尽管具有上述优点,这类蓝光材料的电子注入 / 传输性能显得不足。因此,本发明提供一种蓝色荧光有机材料,在分子结构中,引入缺电子基团,以解决现有技术所存在的问题,并达成深蓝色发光的色纯度,以提供一个全自然色显示的效果。

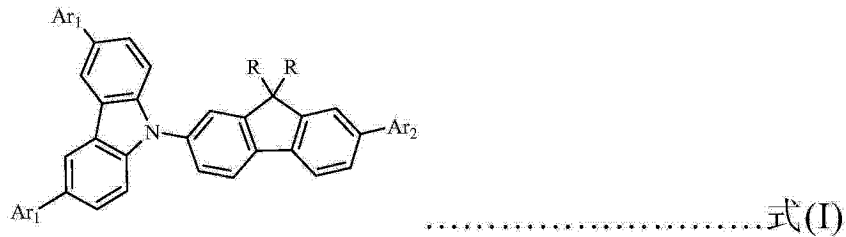
**发明内容**

[0008] 有鉴于此,本发明提供一种综合性能优异的蓝色荧光有机材料,包括发光效率、电荷注入 / 传输特性、稳定性、色纯度等。

[0009] 本发明的次要目的在于提供上述蓝色荧光有机材料在有机发光二极管中的应用,可达成更接近全自然色显示的效果。

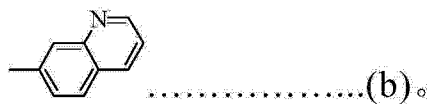
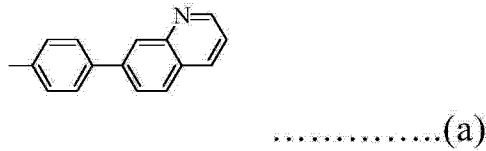
[0010] 为达成本发明的前述目的,本发明一实施例提供一种蓝色荧光有机材料,其包含如下式 (I) 结构的有机化合物 :

[0011]



[0012] 其中, R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷氧基或含有取代基的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的芳香基 ;Ar<sub>1</sub> 为 H、苯基、稠环芳基或取代苯基以及取代稠环芳基 ;Ar<sub>2</sub> 为 :

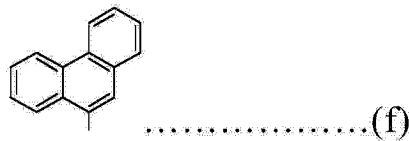
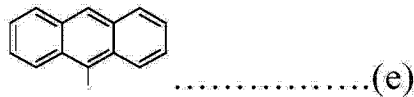
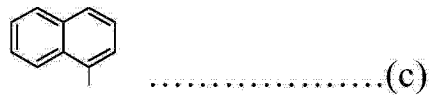
[0013]



[0014] 在本发明的一实施例中,所述 Ar<sub>1</sub> 具有萘环、蒽环或菲环的结构。

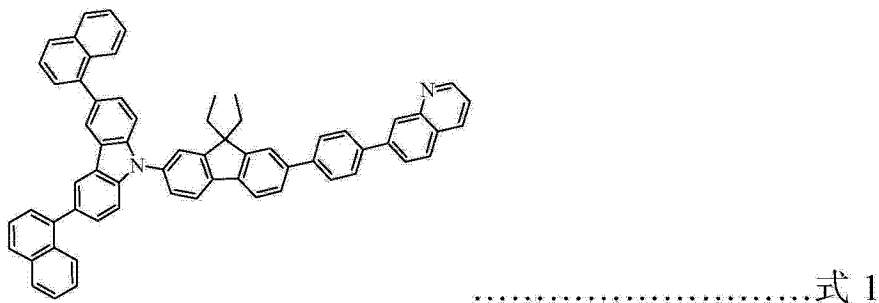
[0015] 在本发明的一实施例中,所述 Ar<sub>1</sub> 为具有下列结构的取代基中的一种 :

[0016]



[0017] 在本发明的一实施例中,当 R 为乙烷基,Ar<sub>1</sub> 为 (c) 且 Ar<sub>2</sub> 为 (a) 时,所述有机化合物之结构如下式 1 所示:

[0018]



[0019] 再者,本发明另一实施例提供一种有机发光二极管面板,包括一上电极、一下电极、一发光层以及一导电层,其中所述发光层包含如上所述之蓝色荧光有机材料。

[0020] 在本发明的一实施例中,所述上电极材质为氧化铟锡。

[0021] 在本发明的一实施例中,所述下电极为金属阴极。

[0022] 为了让本发明的上述内容能更明显易懂,下文特举优选实施例,作详细说明如下:

**附图说明**

[0023] 图 1 是本发明第一实施例之有机化合物式 1 的溶液 ( 甲苯,10<sup>-5</sup> 摩尔 / 升 ) 和薄膜的紫外 - 可见吸收光谱和光致发光光谱。

[0024] 图 2 是本发明第一实施例之有机化合物式 1 的差示扫描量热分析 (DSC) 曲线。

[0025] 图 3 是本发明第一实施例之有机化合物式 1 的热失重分析 (TGA) 曲线。

[0026] 图 4 是本发明第二实施例之有机化合物式 1 用于有机发光二极管面板示意图。

**具体实施方式**

[0027] 以下各实施例所提到的方向用语,例如上、下、顶、底、前、后、左、右、内、外、侧面、

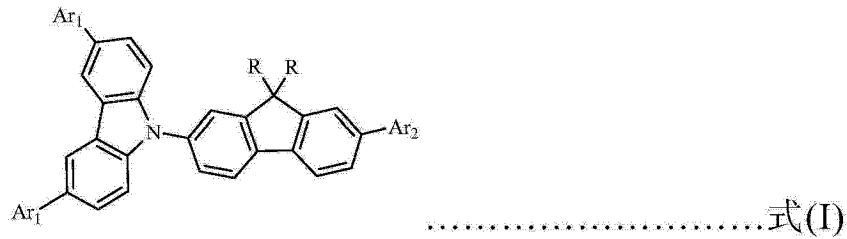
周围、中央、水平、横向、垂直、纵向、轴向、径向、最上层或最下层等用语是用以说明及理解本发明，而非用以限制本发明。

[0028] 以下具体实施方式中如无特殊说明，均为常规方式下进行。

[0029] 以下具体实施方式中使用的材料、试剂、设备如无特殊说明，均可从商业途径购买取得。

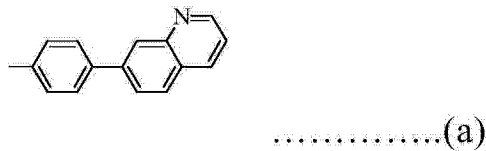
[0030] 本发明第一实施例的蓝色荧光有机材料主要包含具有如下式 (I) 结构的有机化合物：

[0031]



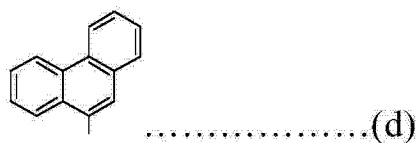
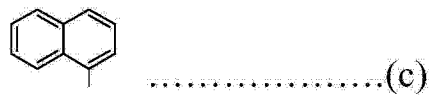
[0032] 其中，R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷氧基或含有取代基的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的芳香基；Ar<sub>1</sub> 为 H、苯基、稠环芳基或取代苯基以及取代稠环芳基；Ar<sub>2</sub> 为：

[0033]



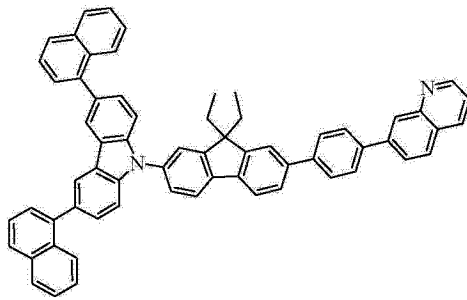
[0034] 所述 Ar<sub>1</sub> 具有萘环、蒽环或菲环的结构，可例如为下列结构的取代基中的一种

[0035]



[0036] 如上所述,当 R 为乙烷基,Ar<sub>1</sub> 为 (c) 且 Ar<sub>2</sub> 为 (a) 的取代基结构时,所述有机化合物之结构係如下式 1 所示:

[0037]

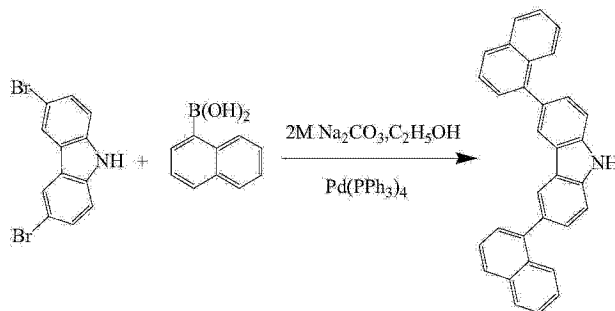


.....式 1

[0038] 所述式 1 的蓝色荧光有机材料的制备方法详述如下:

[0039] 首先,将 8.12 克 (25.0 毫摩尔) 的 3,6-二溴吡唑和 9.46 克 (55.0 毫摩尔) 的 1-萘硼酸一起溶于 100 毫升甲苯中,然后把 30 毫升 2M 的碳酸钠 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 水溶液以及 30.0 毫升乙醇加入上述溶液中,用氮气排气 30 分钟后,加入 577 毫克 (0.5 毫摩尔) 的四三苯基膦钯 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>),在氮气保护下,加热至 90°C,反应 8 小时后,冷却至室温,加入二氯甲烷和去离子水搅拌,萃取有机相,以无水硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub>) 干燥后,减压除去溶剂,用硅胶柱分离,洗脱剂为石油醚:二氯甲烷 (V:V) = 2:1,得到 3,6-二(1-萘基)吡唑的白色固体 9.3 克 (22.2 毫摩尔,产率 89%)。其具体反应如反应式 1-A 所示:

[0040]

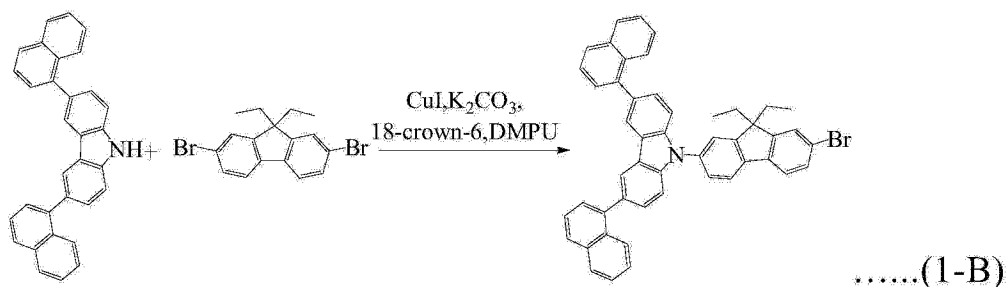


.....(1-A)

[0041] 接着,将 5.70 克 (15.0 毫摩尔) 的 2,7-二溴-9,9-二乙基芴和 5.0 克 (12.0 毫摩尔) 上述合成之 3,6-二(1-萘基)-吡唑混合均匀加入到 5.0 毫升的 DMPU(1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2(1H)-one,1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮)中,然后加入 285 毫克 (1.50 毫摩尔) 的碘化铜 (CuI)、232 毫克 (0.88 毫摩尔) 的 18-冠醚-6(18-Crown-6) 以及 3.10 克 (22.50 毫摩尔) 的碳酸钾 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),在氮气保护下,在 140°C 反应 24 小时。反应至薄板色谱层析 (TLC) 检测没有变化后,冷却至室温,加入二氯甲烷和去离子水,萃取得到有机相,无水硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub>) 干燥后,先过快速硅胶短柱除去固体杂质,再以洗脱剂为石油醚:二氯甲烷 (V:V) = 4:1 过硅胶柱,得到 4.57 克 (6.4 毫摩尔) 的第一中间产物 9-(2-溴-9,9-二乙基芴-7-基)-3,6-二(1-萘基)吡唑,产率为 53%。其具体反应如反应式 1-B 所示:

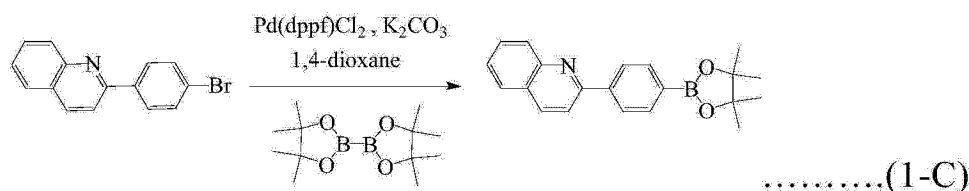
[0042]





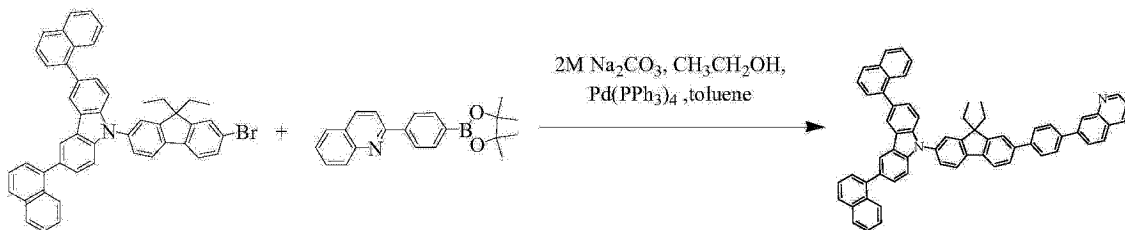
[0043] 接着,将 2.84 克 (10.0 毫摩尔) 的 2-(4-溴苯基)-喹啉、3.05 克 (12.0 毫摩尔) 的联硼酸频那醇酯、0.3 克 (0.12 毫摩尔) 的 [1,1'-双(二苯基磷)二茂铁] 二氯化钯 (Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>) 以及 2.35 克 (24.0 毫摩尔) 的无水醋酸钾加入到 80 毫升的 1,4-二噁烷 (1,4-dioxane), 氮气排气 30 分钟后,加热至 80℃,反应 4 小时后,冷却至室温,再加入二氯甲烷和去离子水,搅拌萃取,合并有机相并用无水硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub>) 干燥后浓缩,以洗脱剂为石油醚:二氯甲烷 (V:V) = 1:1 过硅胶柱,得到 3.0 克 (9.2 毫摩尔) 的第二中间产物 (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-4 基)-苯基-喹啉,产率为 92%。其具体反应如反应式 1-C 所示:

[0044]



[0045] 最后,把 208 毫克 (0.18 毫摩尔) 的四三苯基膦钯 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 加入到 1.30 克 (1.80 毫摩尔) 的第一中间产物 9-(2-溴-9,9-二乙基芴-7-基)-3,6-二(1-萘基)喹啉、715 毫克 (2.16 毫摩尔) 的第二中间产物 (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-4 基)-苯基-喹啉、4 毫升 2M 的碳酸钠 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 以及 4.0 毫升乙醇,在 30 毫升甲苯中混合,在氮气保护下,加热至 90℃ 反应 12 小时,之后再加入乙酸乙酯和去离子水,搅拌萃取。将有机相以无水硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub>) 干燥后浓缩,粗产物用硅胶分离,洗脱剂逐渐由石油醚:二氯甲烷 (V:V) = 3:2 过渡到 1:1,得到的产物再用乙醇洗涤,获得纯的所述式 1 的有机化合物 1.02 克 (1.22 毫摩尔),产率为 68%。其具体反应如下述反应式所示:

[0046]



[0047] 此外,对所合成之有机化合物式 1 的蓝色荧光有机材料进行积分球检测 (330 纳米波长激发),可测得其薄膜荧光量子效率为 77.9%。而在甲苯溶剂和薄膜下的紫外-可见光吸收光谱以及光致发光光谱,其光致发光均位于深蓝光区域,具体可参考图 1。另外,有机化合物式 1 的差示扫描量热分析 (DSC) 显示出所述有机化合物呈非晶态,而且玻璃化转变温度分别为 150℃,具体请见图 2。有机化合物式 1 的热失重分析 (TGA) 表明其具有较高的

热分解温度,超过 400℃,具体见图 3。

[0048] 接着请见图 4 所示,本发明第二实施例的有机发光二极管面板,其结构主要包括一上电极 1、一下电极 2、一发光层 3 以及至少一导电层 4,其中所述发光层包含如上所述之蓝色荧光有机材料。其中,所述上电极 1 材质可为具有半导体特性的氧化铟锡,所述下电极 2 为金属阴极,所述该等导电层 4 可包含电子传输层或空穴传输层。所述发光层 3 以及导电层 4 可堆叠在所述上电极 1 与下电极 2 中间,形成三明治结构。利用所述蓝色荧光有机材料所形成之发光层,可发出深蓝色光,使得所述有机发光二极管面板能显示接近全自然色的效果。

[0049] 综上所述,根据本发明所提供的蓝色荧光有机材料更具有以下优点:

[0050] (1) 合成方法简单,原料经济,且容易大批量制备;

[0051] (2) 薄膜荧光效率较高,可以有效地抑制荧光淬灭;

[0052] (3) 具有 Donor-Acceptor(电子给体-电子受体)结构,即在分子结构中同时含有给电子单元以及接受电子单元,有利于载流子传输的平衡;以及

[0053] (4) 能呈无定形态,可以得到具有较高玻璃化转变温度的非晶态薄膜,热分解温度较高。

[0054] 本发明已由上述相关实施例加以描述,然而上述实施例仅为实施本发明的范例。必需指出的是,已公开的实施例并未限制本发明的范围。相反地,包含于权利要求书的精神及范围的修改及均等设置均包括于本发明的范围内。

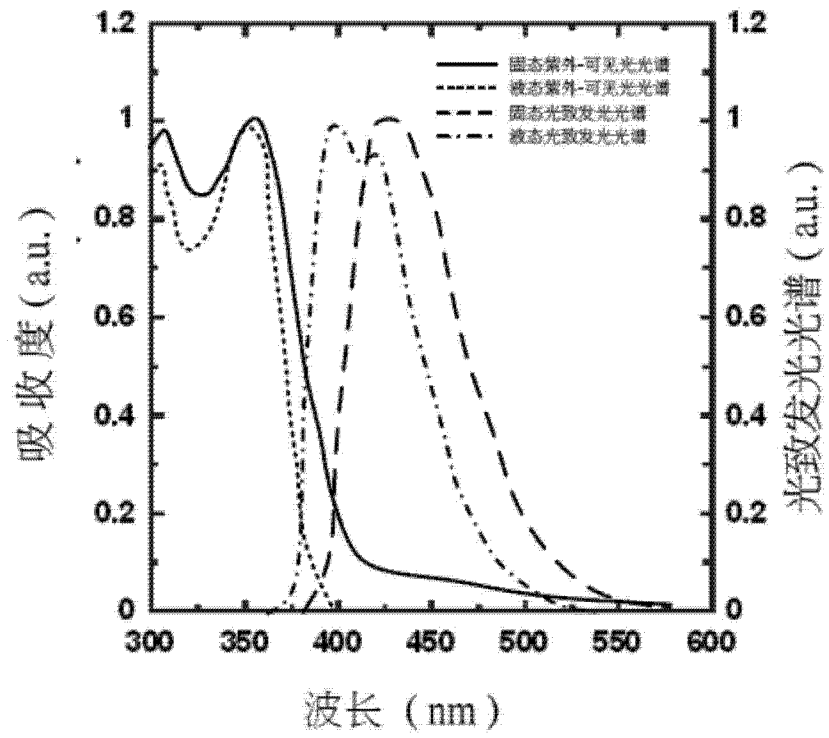


图 1

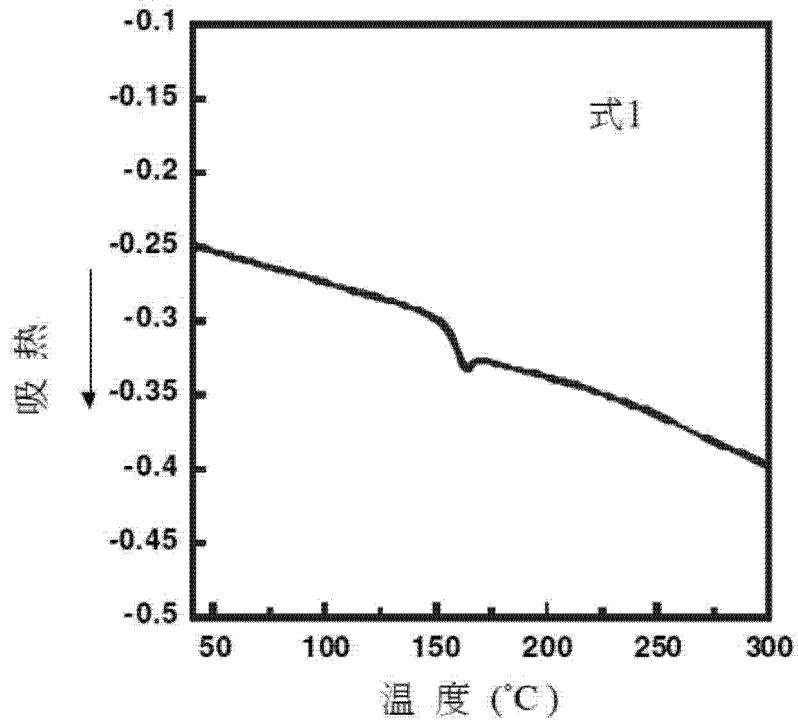


图 2

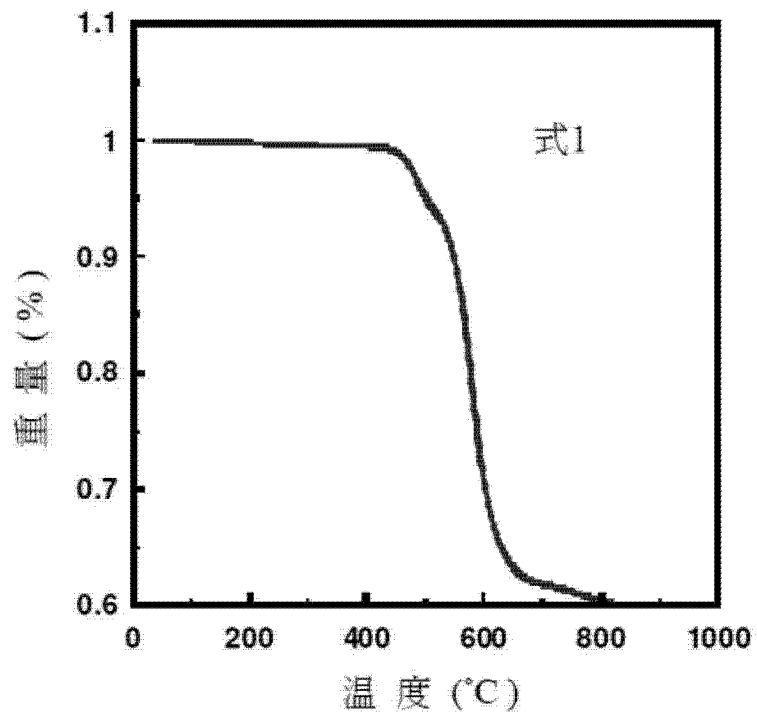


图 3

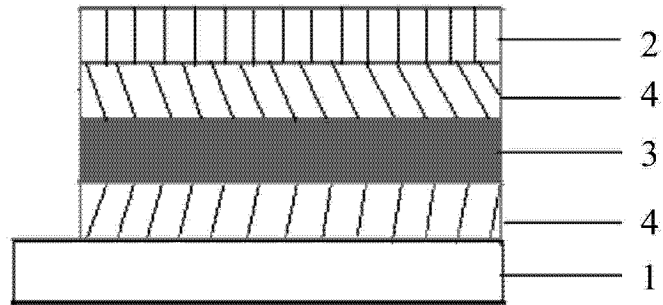


图 4