



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112175016 A

(43) 申请公布日 2021.01.05

(21) 申请号 202011222272.8

(22) 申请日 2020.11.05

(71) 申请人 北京燕化集联光电技术有限公司  
地址 102500 北京市房山区燕山东风街道  
双泉路2号(地毯厂内)11号楼3幢

(72) 发明人 范洪涛 梁现丽 段陆萌 杭德余  
曹占广 班全志

(74) 专利代理机构 北京睿阳联合知识产权代理  
有限公司 11758

代理人 杨金贤 王莹

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

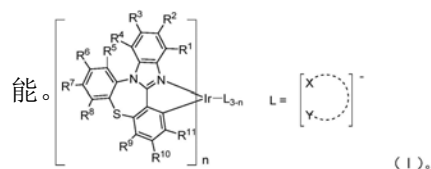
权利要求书8页 说明书18页

(54) 发明名称

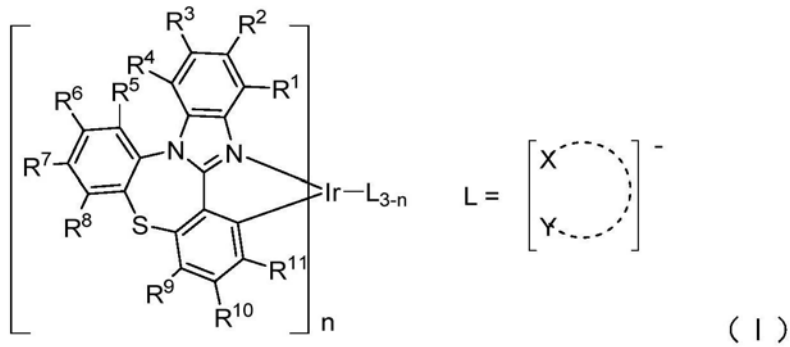
一种有机电致磷光发光材料及其应用

(57) 摘要

本发明涉及有机电致发光显示技术领域,具体公开了一种新型的有机电致磷光发光材料,同时还公开了其在有机电致发光器件中的应用。本发明提供的有机电致磷光发光材料具有如通式(I)所示的结构。将本发明的有机电致磷光发光材料应用于有机电致发光器件中,制备的电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性



1. 一种有机电致磷光发光材料,其特征在于,具有如通式(I)所示的结构:



其中:

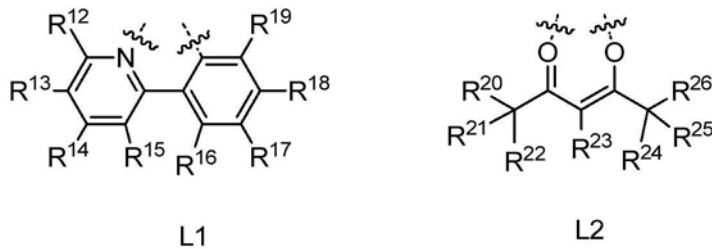
$R^1 \sim R^{11}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、烷基、氘代烷基、氰基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基,和/或, $R^1 \sim R^{11}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构;

L 为一价二配位阴离子,其中键接原子 X、Y 分别独立地任意选自氧原子、氮原子、碳原子;

n 为 1、2 或 3。

2. 根据权利要求 1 所述的磷光发光材料,其特征在于,所述 L 为苯基吡啶基、取代苯基吡啶基、乙酰丙酮基或取代乙酰丙酮基;

优选地,所述 L 为式 L1 或式 L2 所示的基团:

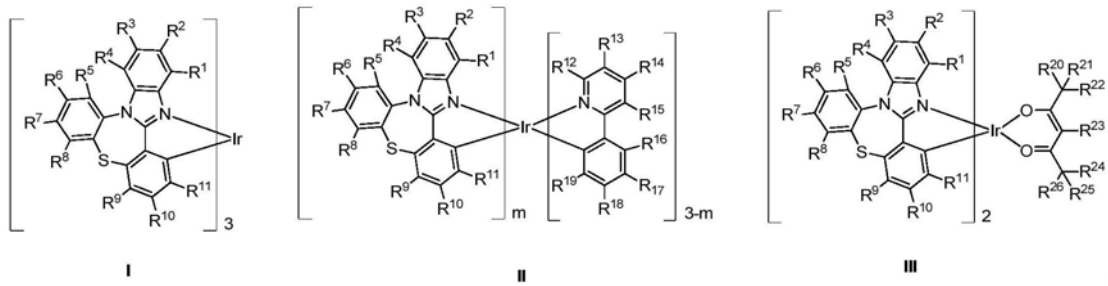


其中:

式 L1 中, $R^{12} \sim R^{19}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、烷基、氘代烷基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基,和/或, $R^{12} \sim R^{19}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构;或者,

式 L2 中, $R^{20} \sim R^{26}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、烷基、氘代烷基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基,和/或, $R^{20} \sim R^{26}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构。

3. 根据权利要求 2 所述的磷光发光材料,其特征在于,所述磷光发光材料为通式 I 或通式 II 或通式 III 所示的化合物:



其中,  $m$  为 1 或 2。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的磷光发光材料, 其特征在于, 所述  $R^1 \sim R^{11}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$  的烷基、 $C_1 \sim C_5$  的氘代烷基、氰基、含 1~5 个 C 原子的烷氧基、含 1~5 个 C 原子的烷基氨基、含 1~5 个 C 原子的烷硫基、氟原子、三氟甲基、苯基、取代苯基、杂环芳香基; 和/或,  $R^1 \sim R^{11}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构, 所述并环结构为取代或未取代的五元环、取代或未取代的六元环、取代或未取代的五元杂环和取代或未取代的六元杂环中的任一种, 取代采用的取代基为  $C_1 \sim C_5$  的烷基、苯基、苯并基, 所述五元杂环或六元杂环所含杂原子至少为一个, 所述杂原子任意选自氧原子、硫原子、氮原子; 和/或,

所述  $R^{12} \sim R^{19}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$  的烷基、氟原子、苯基、取代苯基、 $C_1 \sim C_5$  的氘代烷基、氰基、含 1~5 个 C 原子的烷氧基、含 1~5 个 C 原子的烷基氨基、含 1~5 个 C 原子的烷硫基、三氟甲基、杂环芳香基; 和/或,  $R^{12} \sim R^{19}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构, 所述并环结构为取代或未取代的五元环、取代或未取代的六元环、取代或未取代的五元杂环和取代或未取代的六元杂环中的任一种, 取代采用的取代基为  $C_1 \sim C_5$  的烷基、苯基、苯并基、吡啶并基、烷基取代的吡啶并基、氘代烷基取代的吡啶并基, 所述五元杂环或六元杂环所含杂原子至少为一个, 所述杂原子任意选自氧原子、硫原子、氮原子; 和/或,

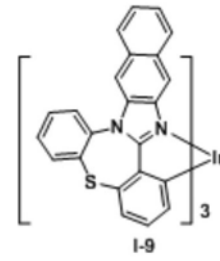
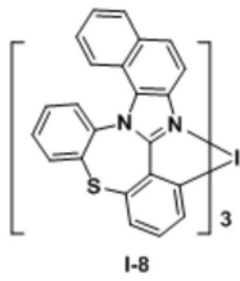
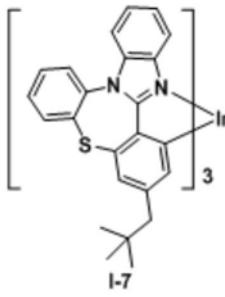
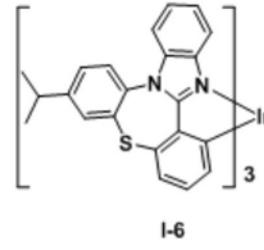
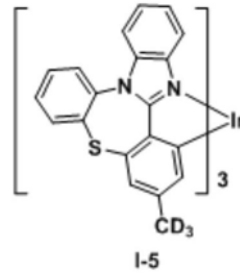
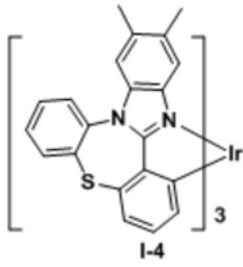
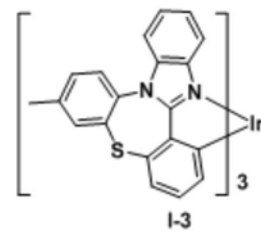
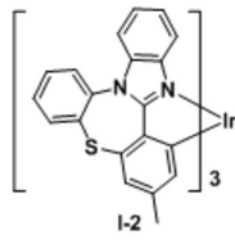
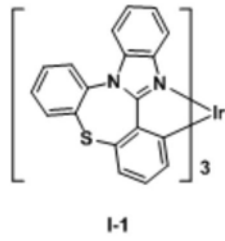
所述  $R^{20} \sim R^{26}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$  的烷基、氟原子、 $C_1 \sim C_5$  的氘代烷基、含 1~5 个 C 原子的烷氧基、含 1~5 个 C 原子的烷基氨基、含 1~5 个 C 原子的烷硫基、三氟甲基。

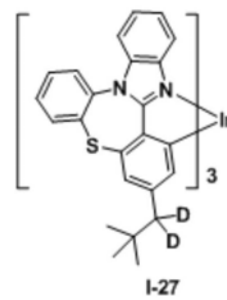
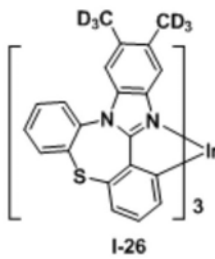
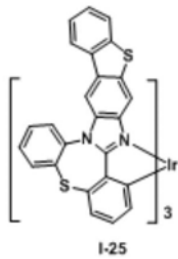
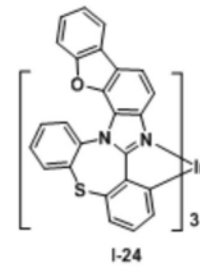
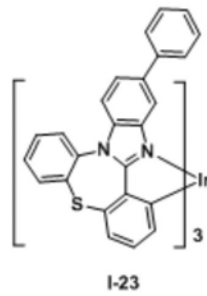
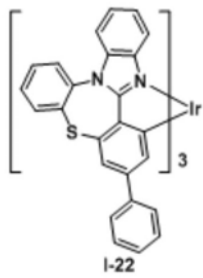
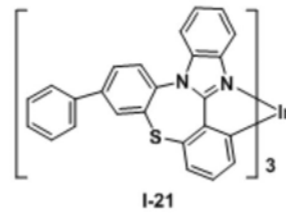
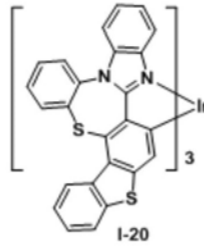
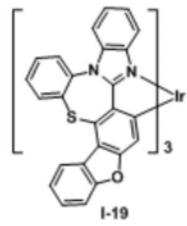
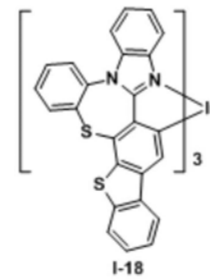
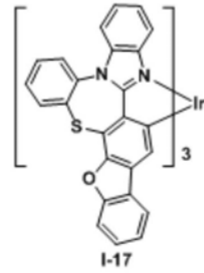
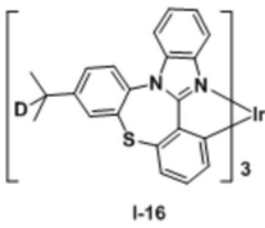
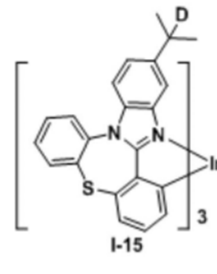
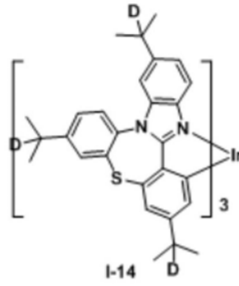
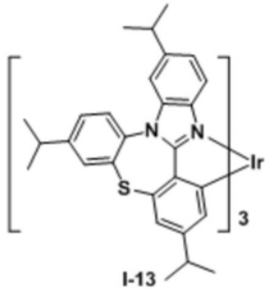
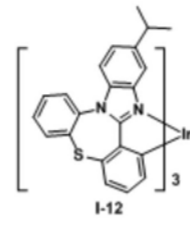
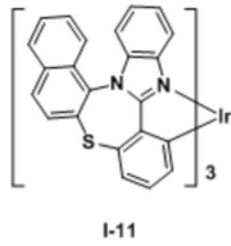
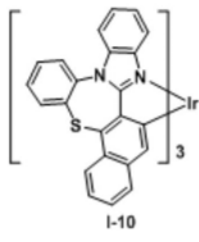
5. 根据权利要求 4 所述的磷光发光材料, 其特征在于, 所述  $R^1 \sim R^{11}$  分别独立地任意选自氢原子、 $C_1 \sim C_5$  的烷基、 $C_1 \sim C_5$  的氘代烷基、苯基、氟原子、含 1~5 个 C 原子的烷氧基、三氟甲基; 和/或,  $R^1 \sim R^{11}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构, 所述并环结构为取代或未取代的五元环、取代或未取代的苯环、取代或未取代的五元杂环中的任一种, 取代采用的取代基为  $C_1 \sim C_5$  的烷基、苯基、苯并基, 所述五元杂环的杂原子至少为一个, 所述杂原子任意选自氧原子、硫原子; 和/或,

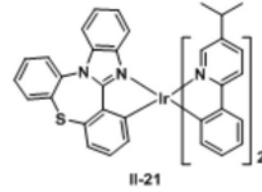
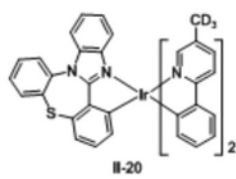
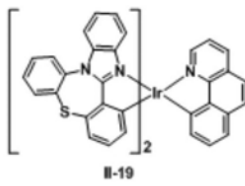
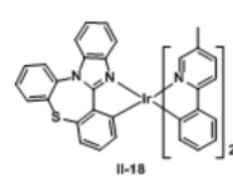
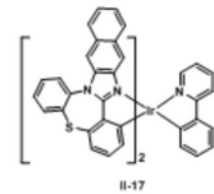
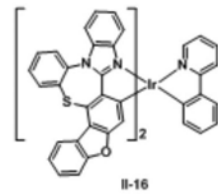
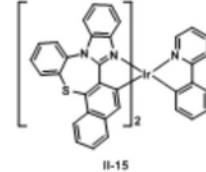
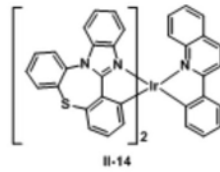
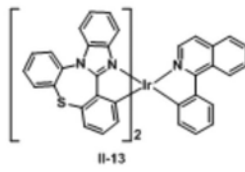
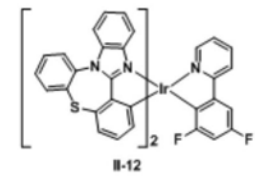
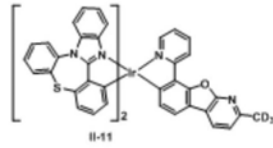
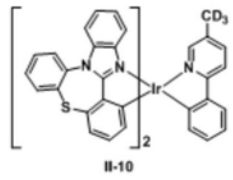
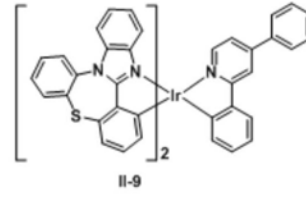
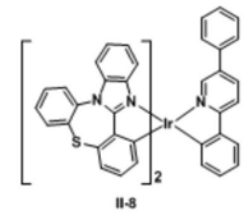
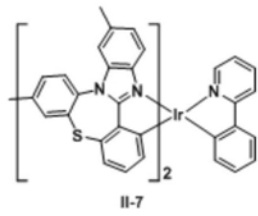
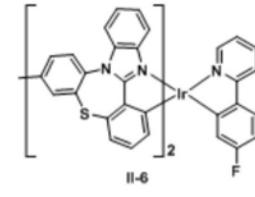
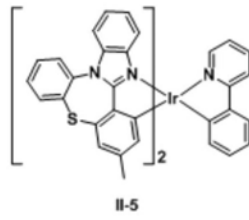
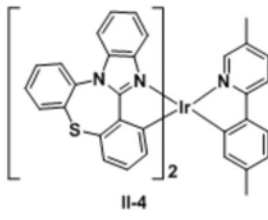
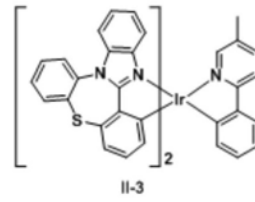
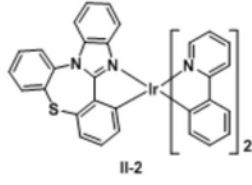
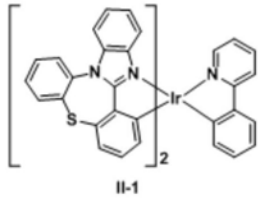
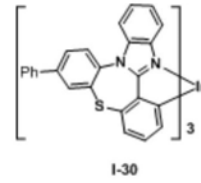
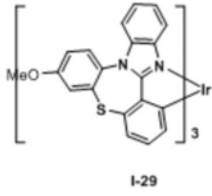
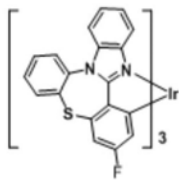
所述  $R^{12} \sim R^{19}$  分别独立地任意选自氢原子、 $C_1 \sim C_5$  的烷基、氟原子、苯基、 $C_1 \sim C_5$  的氘代烷基; 和/或,  $R^{12} \sim R^{19}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构, 所述并环结构为取代或未取代的苯环、取代或未取代的五元杂环中的任一种, 取代采用的取代基为  $C_1 \sim C_5$  的烷基、苯基、苯并基、吡啶并基、含 1~5 个 C 原子的烷基取代的吡啶并基、含 1~5 个 C 原子的氘代烷基取代的吡啶并基, 所述五元杂环的杂原子至少为一个, 所述杂原子任意选自氧原子、硫原子; 和/或,

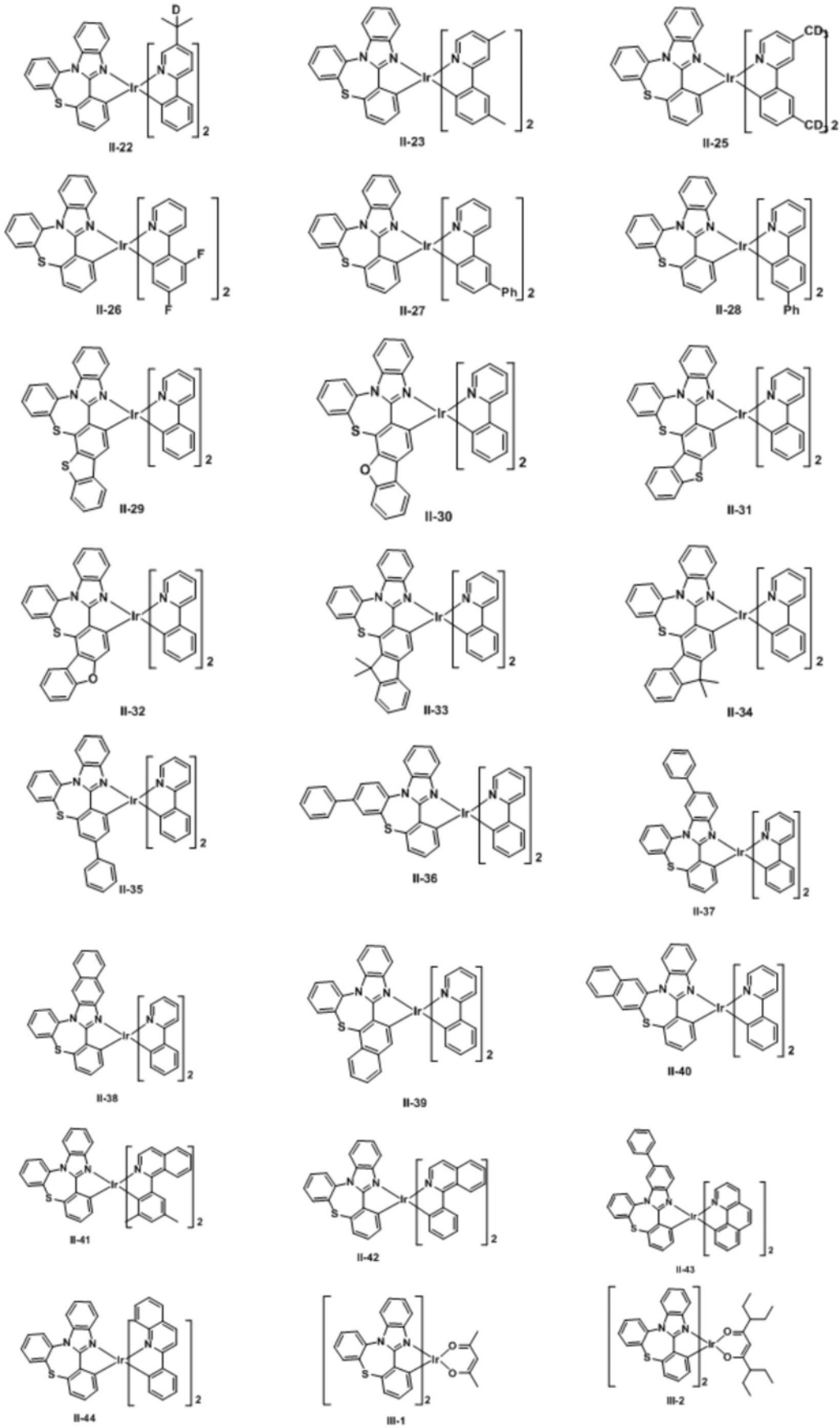
所述  $R^{20} \sim R^{26}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$  的烷基。

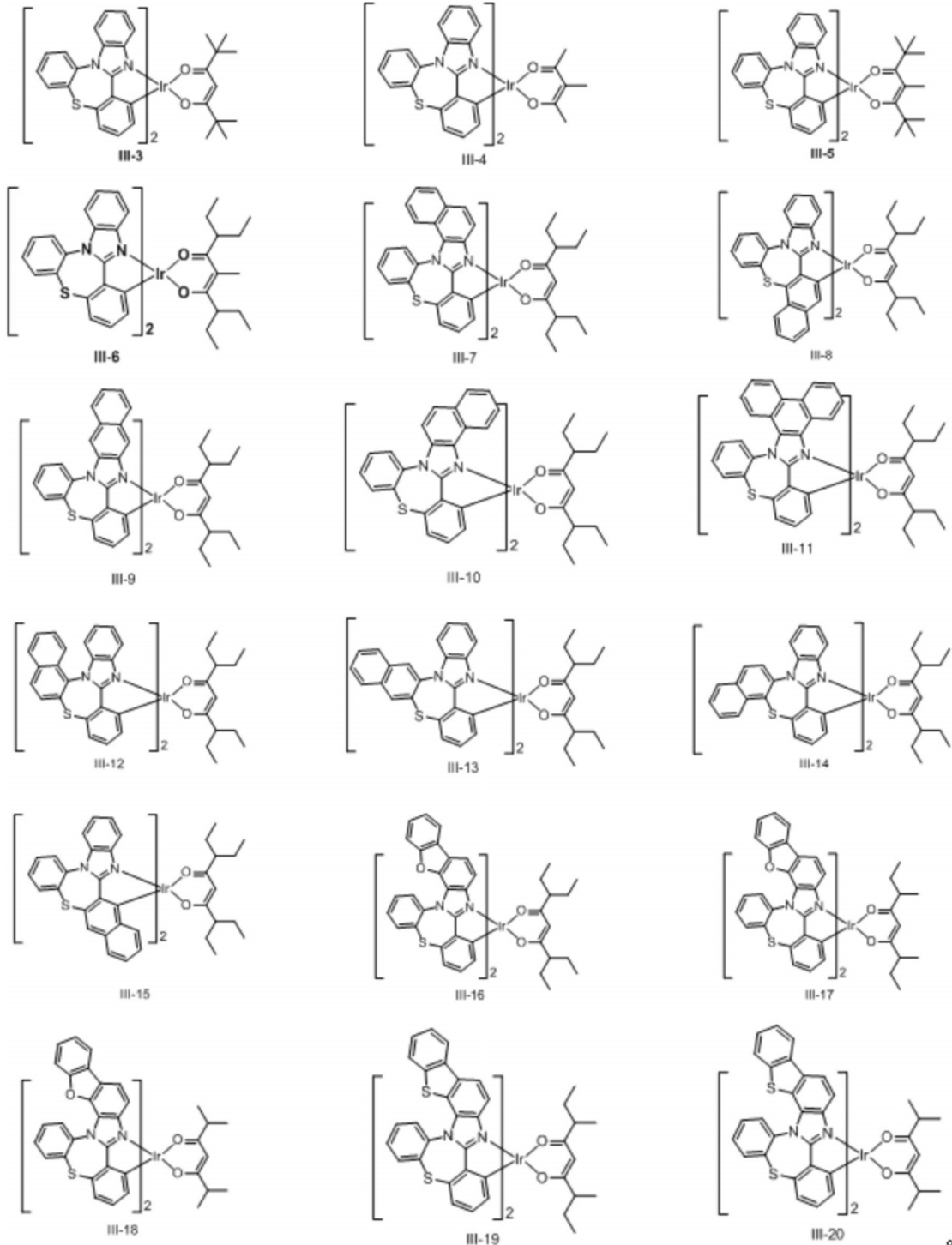
6. 根据权利要求 1~5 任意一项所述的磷光发光材料, 其特征在于, 所述磷光发光材料任意选自以下结构式所示化合物:











7. 权利要求1~6任意一项所述的磷光发光材料在制备有机电致发光器件中的应用；  
 优选地，所述的磷光发光材料在有机电致发光器件中用作发光材料；  
 进一步优选地，所述的磷光发光材料在主体材料中的掺杂浓度为3~12%，更优选为5~10%，更优选为7~9%，更优选为8%。
8. 一种有机电致发光器件，其特征在于，所述有机电致发光器件包括发光层，所述发光层包括权利要求1~6任意一项所述的磷光发光材料；  
 优选地，所述发光层包括主体材料和染料材料，所述染料材料包括权利要求1~6任意一项所述的磷光发光材料；



进一步优选地,所述的磷光发光材料在主体材料中的掺杂浓度为3~12%,更优选为5~10%,更优选为7~9%,更优选为8%。

9.一种显示装置,其特征在于,包括权利要求8所述的有机电致发光器件。

10.一种照明装置,其特征在于,包括权利要求8所述有机电致发光器件。

## 一种有机电致磷光发光材料及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光显示技术领域,具体公开了一种新型的有机电致磷光发光材料,同时还公开了其在有机电致发光器件中的应用。

### 背景技术

[0002] 电致发光显示器件根据发光层构成材料的不同可以分为无机电致发光显示器件和有机电致发光显示器件。有机电致发光显示器件与无机电致发光显示器件相比,具有不可比拟的优势,例如可见光谱范围内的全色发光、极高的亮度、极低的驱动电压、快速响应时间和简单的制造工艺等。

[0003] 有机电致发光的研究起步于19世纪60年代,Pope首次在蒽单晶上实现了电致发光,但是当时驱动电压高达100V,量子效率很低。1987年,Tang和VanSlyke采用以8-羟基喹啉铝络合物( $Alq_3$ )作为发光层和电子传输层、TAPC为空穴传输层的双层薄膜结构,用ITO电极和Mg:Ag电极分别作为阳极和阴极,制成了高亮度( $>1000\text{cd/m}^2$ )、高效率( $1.51\text{lm/W}$ )的绿光有机电致发光薄膜器件,其驱动电压降到了10V以下。1990年,Burroughes等人用聚对苯乙烯(PPV)制备的聚合物薄膜电致发光器件得到了量子效率为0.05%的蓝绿光输出,其驱动电压小于14V。1991年,Braun等用PPV的衍生物制成了量子效率为1%的绿色和橙色光输出,其驱动电压约为3V。这些研究进展立即引起了各国科学家的广泛重视,有机电致发光的研究在世界范围内广泛地开展,并逐步开始走向市场。

[0004] 一般来说,有机电致发光显示器件的结构包括在基板上形成的阳极,以及在阳极上依次形成的空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极。空穴传输层、发光层和电子传输层是有机化合物组成的有机薄膜。具有上述结构的有机电致发光显示器件的驱动原理如下:只要在阳极和阴极之间施加电压,空穴就从阳极通过空穴传输层注入到发光层中;同时,电子从阴极通过电子传输层注入到发光层中;在发光层区域,载流子重排形成激子,激发态激子转变为基态,引起发光层分子发光。

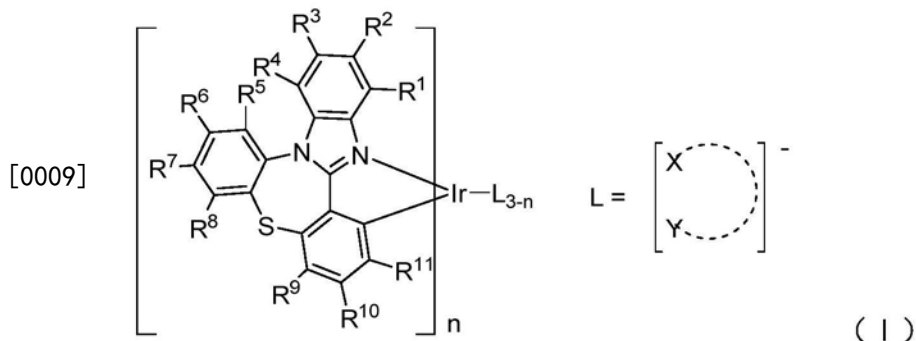
[0005] 发光材料根据发光机制分为两组,一组是利用单线态激子的荧光材料,另一组是利用三线态激子的磷光材料。磷光材料具有比荧光材料更高的发光效率,因为磷光材料可利用75%的三重态激子和25%的单重态激子,而荧光材料仅利用25%的单重态激子。磷光材料通常是含有重金属的有机金属化合物,其形成的发光层由主体材料和掺杂材料组成,掺杂材料通过从主体材料传递能量发光。

[0006] 目前,具有磷光发射的有机金属配合物及有机电致发光器件均有报道,专利中也公开了多种有机金属配合物磷光材料。例如US6687266的美国专利中就公开了一类含有苯并咪唑配体的Ir配合物,由于这类化合物存在磷光效率不高,稳定性和寿命较差的严重问题,因而阻碍了其商业化的可能性。因此,对这类化合物进行结构改进,以开发出新的性能更好的磷光发光材料,促进商业化应用,这将具有重要的意义。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于开发一种新的有机电致磷光发光材料,将其应用于有机电致发光器件中,制备的电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性能。

[0008] 具体而言,第一方面,本发明提供了一种有机电致磷光发光材料,具有如通式(I)所示的结构:



[0010] 其中:

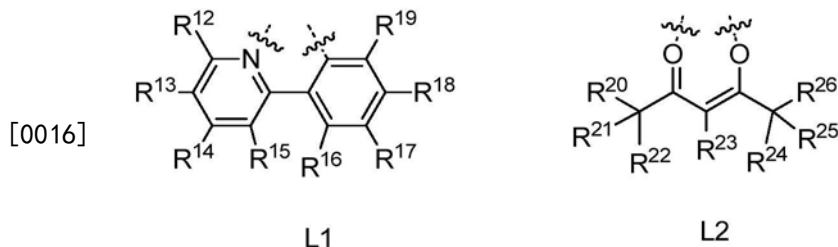
[0011] R<sup>1</sup>~R<sup>11</sup>分别独立地任意选自氢原子、氘原子、烷基、氘代烷基、氰基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基,和/或,R<sup>1</sup>~R<sup>11</sup>中相邻的取代基通过桥连形成并环结构;

[0012] L为一价二配位阴离子,其中键接原子X、Y分别独立地任意选自氧原子、氮原子、碳原子;

[0013] n为1、2或3。

[0014] 作为本发明一种优选的实施方案,所述L为一价双齿阴离子配体,优选所述L为苯基吡啶基、取代苯基吡啶基、乙酰丙酮基或取代乙酰丙酮基。

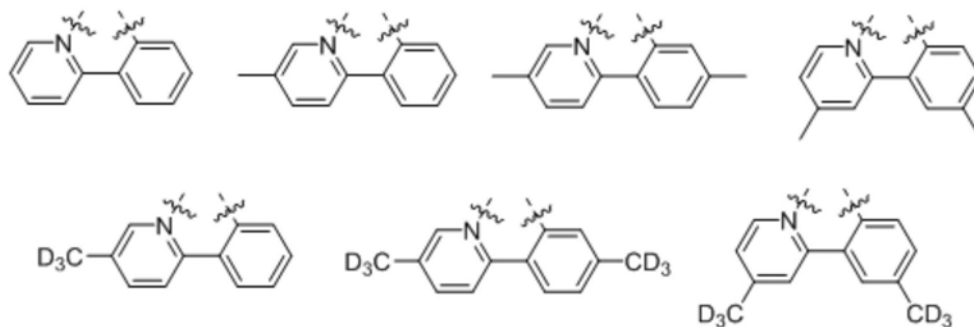
[0015] 进一步优选地,所述L为式L1或式L2所示的基团:



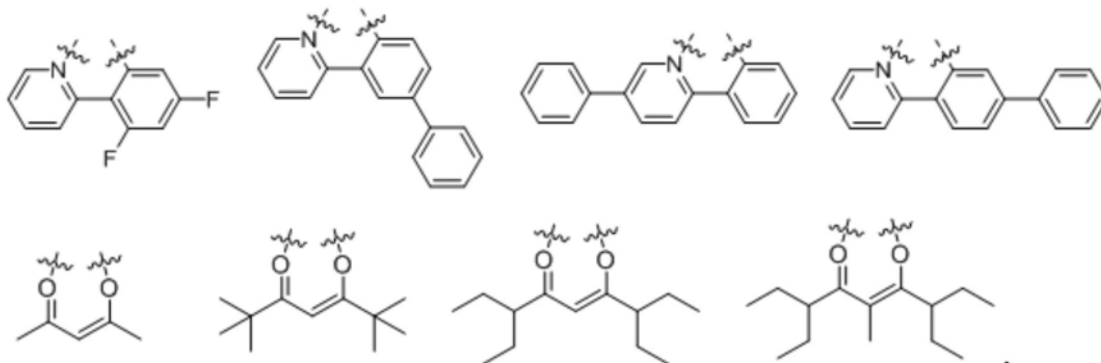
[0017] 其中:式L1中,R<sup>12</sup>~R<sup>19</sup>分别独立地任意选自氢原子、氘原子、烷基、氘代烷基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基,和/或,R<sup>12</sup>~R<sup>19</sup>中相邻的取代基通过桥连形成并环结构。

[0018] 其中,式L2中,R<sup>20</sup>~R<sup>26</sup>分别独立地任意选自氢原子、氘原子、烷基、氘代烷基、烷氧基、烷基氨基、烷硫基、氟原子、三氟甲基、芳香基和杂环芳香基,和/或,R<sup>20</sup>~R<sup>26</sup>中相邻的取代基通过桥连形成并环结构。

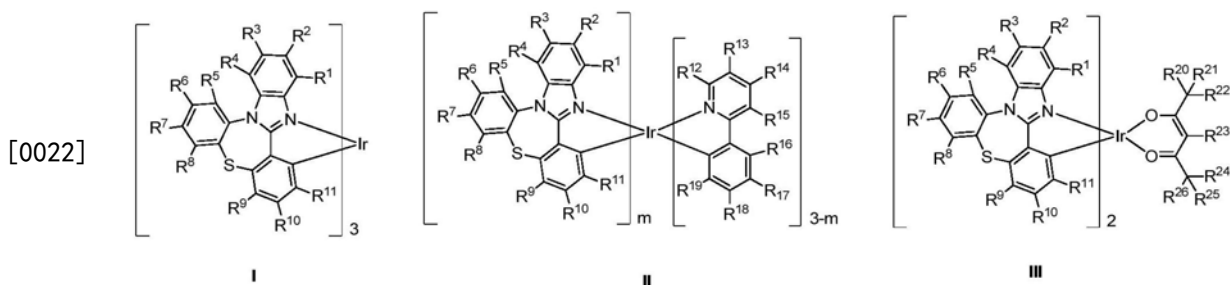
[0019] 作为本发明一种更优选的实施方案,所述L任意选择下述基团:



[0020]



[0021] 作为本发明一种优选的实施方案,所述磷光发光材料为通式I或通式II或通式III所示的化合物:



[0023] 其中,  $m$  为1或2。

[0024] 通式I中的  $R^1 \sim R^{11}$  如前所定义。

[0025] 通式II或通式III中的  $R^1 \sim R^{26}$  如前所定义。

[0026] 作为本发明一种优选的实施方案,上述通式(I)或通式I或通式II或通式III中,其中  $R^1 \sim R^{11}$  分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、 $C_1 \sim C_5$ 的氘代烷基、氰基、含1~5个C原子的烷氧基、含1~5个C原子的烷基氨基、含1~5个C原子的烷硫基、氟原子、三氟甲基、苯基、取代苯基、杂环芳香基;或者,  $R^1 \sim R^{11}$  中相邻的取代基通过桥连形成并环结构,所述并环结构为取代或未取代的五元环、取代或未取代的六元环、取代或未取代的五元杂环和取代或未取代的六元杂环中的任一种,取代采用的取代基为  $C_1 \sim C_5$ 的烷基、苯基、苯并基,所述五元杂环或六元杂环所含杂原子至少为一个,所述杂原子任意选自氧原子、硫原子、氮原子。

[0027] 在本申请中,  $C_1 \sim C_5$ 的烷基可以为直链烷基或者含支链的烷基,如甲基、乙基、正丙烷、异丙基、仲丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基等。

[0028]  $C_1 \sim C_5$ 的氘代烷基为部分氢原子被氘取代的  $C_1 \sim C_5$ 的烷基,同样,  $C_1 \sim C_5$ 的烷基可以为直链烷基或者含支链的烷基。 $C_1 \sim C_5$ 的氘代烷基例如可以为氘代甲基、氘代异丙基、氘

代戊基、氘代新戊基等。

[0029] 含1~5个C原子的烷氧基为 $C_nH_{2n+1}O-$ 表示的基团,所述n为1~5。含1~5个C原子的烷氧基可以为甲氧基、乙氧基等。

[0030]  $R^1 \sim R^{11}$ 中相邻的取代基还可以通过桥连形成并环结构,当形成并环结构时,所述并环结构可以为取代或未取代的五元环、取代或未取代的六元环、取代或未取代的五元杂环和取代或未取代的六元杂环中的任一种。所述五元杂环或六元杂环所含杂原子至少为一个,所述杂原子任意选自氧原子、硫原子、氮原子。例如并环结构可以为苯并环、呋喃并环、噻吩并环、环戊烯并环等。并环结构可以进一步被取代基取代,例如被苯并基取代、被烷基取代等。

[0031] 作为本发明一种优选的实施方案,通式II中,所述 $R^{12} \sim R^{19}$ 分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、氟原子、苯基、取代苯基、 $C_1 \sim C_5$ 的氘代烷基、氰基、含1~5个C原子的烷氧基、含1~5个C原子的烷基氨基、含1~5个C原子的烷硫基、三氟甲基、杂环芳香基;或者, $R^{12} \sim R^{19}$ 中相邻的取代基通过桥连形成并环结构,所述并环结构为取代或未取代的五元环、取代或未取代的六元环、取代或未取代的五元杂环和取代或未取代的六元杂环中的任一种,取代采用的取代基为 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、苯基、苯并基、吡啶并基、烷基取代的吡啶并基、氘代烷基取代的吡啶并基,所述五元杂环或六元杂环所含杂原子至少为一个,所述杂原子任意选自氧原子、硫原子、氮原子。

[0032] 作为本发明一种优选的实施方案,通式III中,所述 $R^{20} \sim R^{26}$ 分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、氟原子、 $C_1 \sim C_5$ 的氘代烷基、含1~5个C原子的烷氧基、含1~5个C原子的烷基氨基、含1~5个C原子的烷硫基、三氟甲基。

[0033] 作为本发明一种进一步优选的实施方案,上述通式(I)或通式I或通式II或通式III中,其中 $R^1 \sim R^{11}$ 分别独立地任意选自氢原子、 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、 $C_1 \sim C_5$ 的氘代烷基、苯基、氟原子、含1~5个C原子的烷氧基、三氟甲基;或者, $R^1 \sim R^{11}$ 中相邻的取代基通过桥连形成并环结构,所述并环结构为取代或未取代的五元环、取代或未取代的苯环、取代或未取代的五元杂环中的任一种,取代采用的取代基为 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、苯基、苯并基,所述五元杂环的杂原子至少为一个,所述杂原子任意选自氧原子、硫原子。

[0034] 更优选地,其中 $R^1 \sim R^{11}$ 分别独立地任意选自氢原子、甲基、氘代甲基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、氘代异丙基、苯基、戊基、氘代戊基、氟原子、甲氧基;或者, $R^1 \sim R^{11}$ 中相邻的取代基通过桥连形成并环结构,所述并环结构为取代或未取代的苯环、取代或未取代的呋喃环、取代或未取代的噻吩环、取代或未取代的环戊烯环中的任一种,取代采用的取代基为苯并基、甲基。

[0035] 作为本发明一种进一步优选的实施方案,通式II中,所述 $R^{12} \sim R^{19}$ 分别独立地任意选自氢原子、 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、氟原子、苯基、 $C_1 \sim C_5$ 的氘代烷基;或者, $R^{12} \sim R^{19}$ 中相邻的取代基通过桥连形成并环结构,所述并环结构为取代或未取代的苯环、取代或未取代的五元杂环中的任一种,取代采用的取代基为 $C_1 \sim C_5$ 的烷基、苯基、苯并基、吡啶并基、含1~5个C原子的烷基取代的吡啶并基、含1~5个C原子的氘代烷基取代的吡啶并基,所述五元杂环的杂原子至少为一个,所述杂原子任意选自氧原子、硫原子。

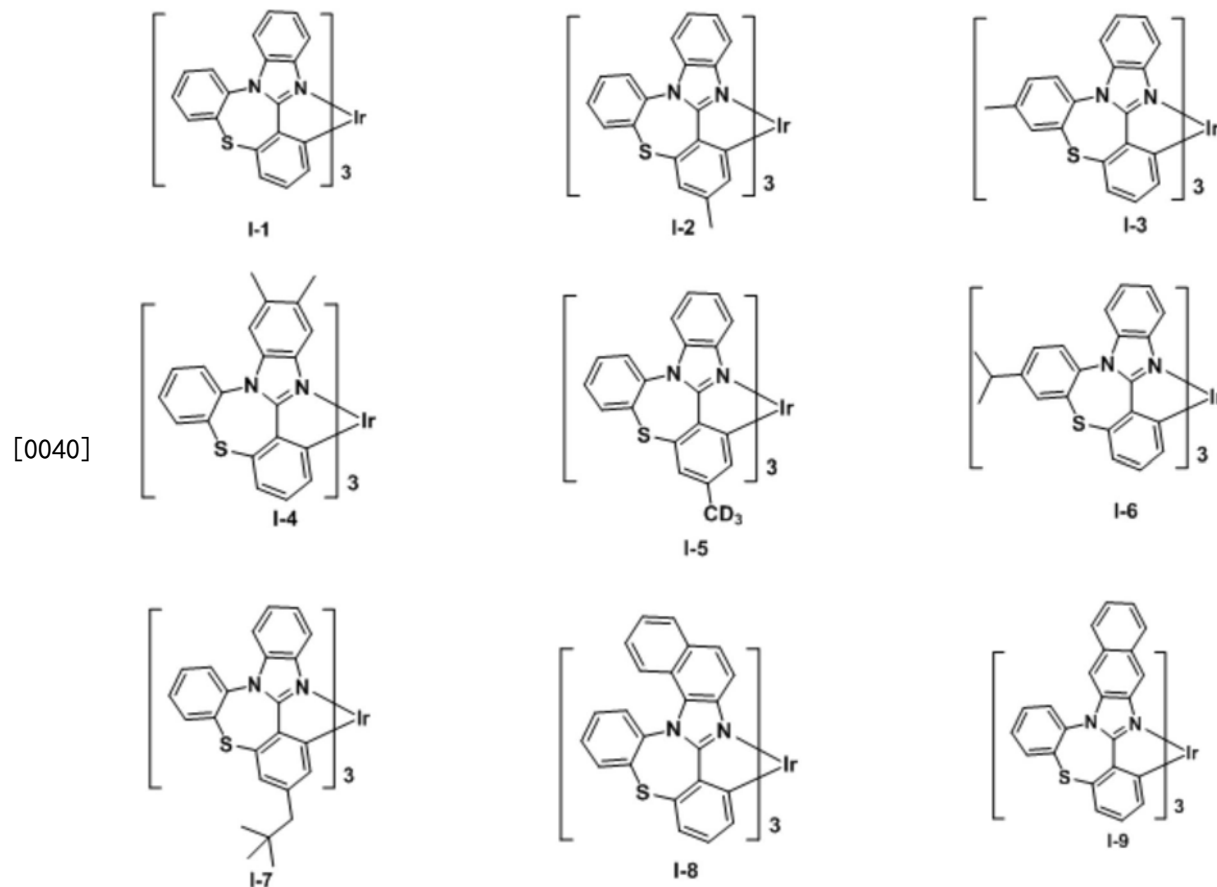
[0036] 更优选地,其中 $R^{12} \sim R^{19}$ 分别独立地任意选自氢原子、甲基、氟原子、苯基、氘代甲基、异丙基、氘代异丙基;或者, $R^{12} \sim R^{19}$ 中相邻的取代基通过桥连形成并环结构,所述并环

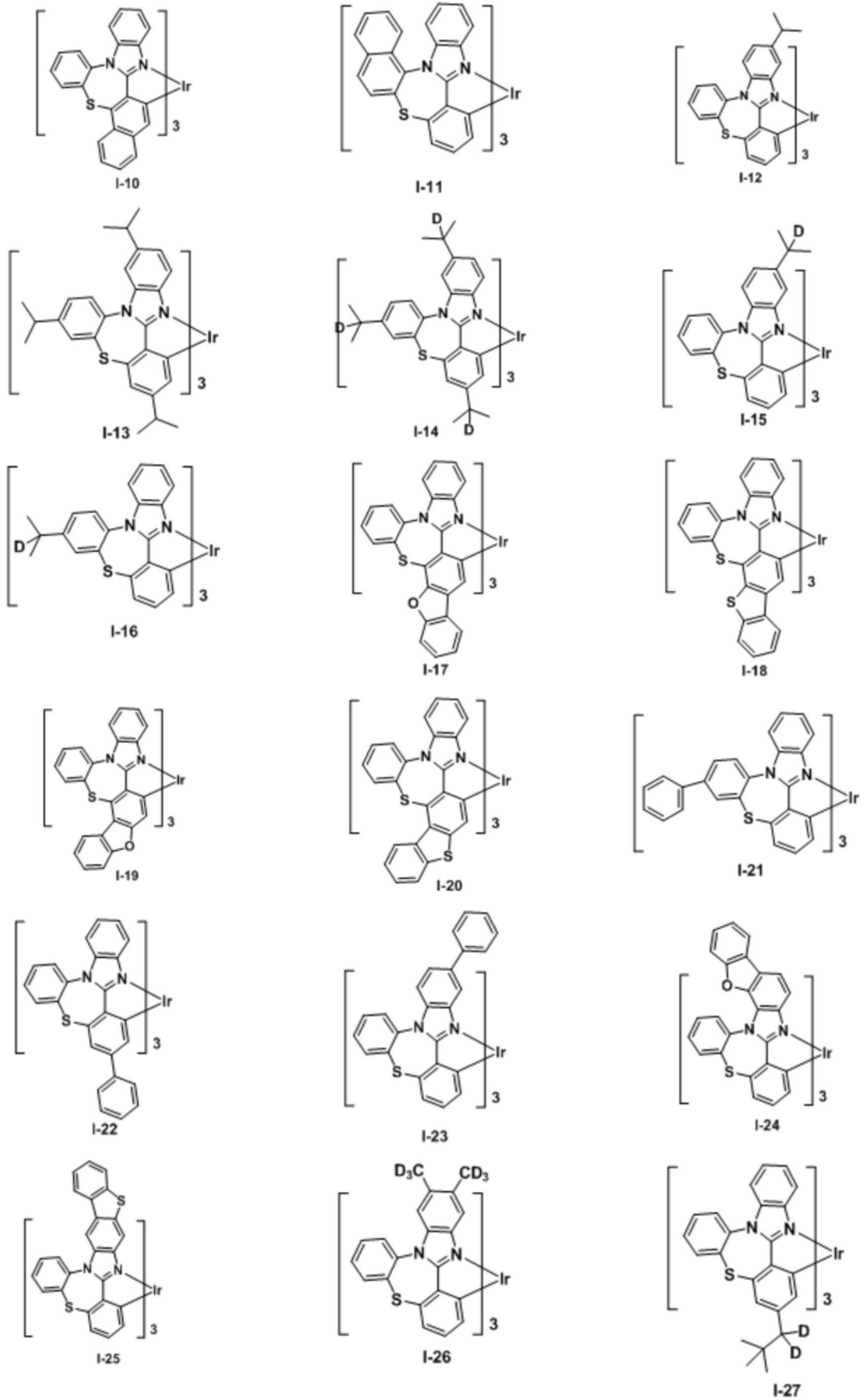
结构为取代或未取代的苯环、取代或未取代的呋喃环、取代或未取代的六元环中的任一种，取代采用的取代基为氘代甲基取代的吡啶并基、甲基取代的吡啶并基或苯并基。

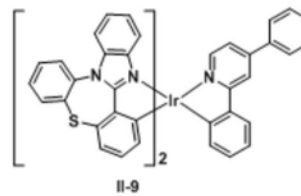
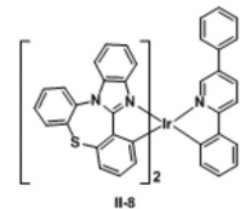
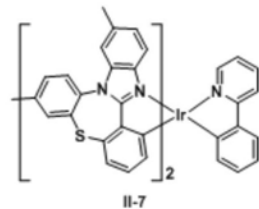
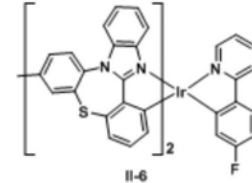
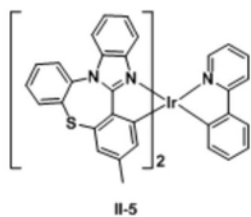
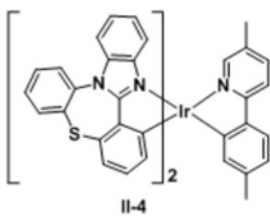
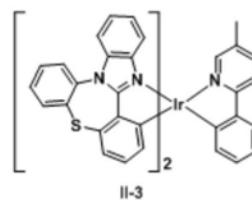
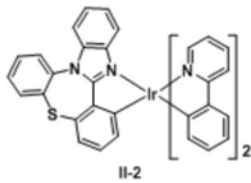
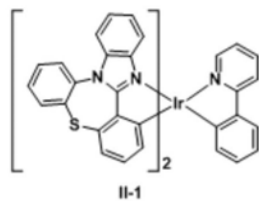
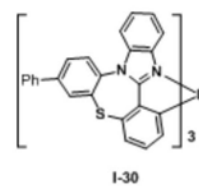
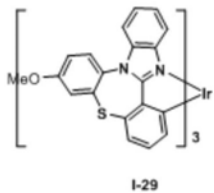
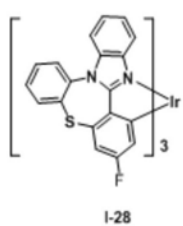
[0037] 作为本发明一种进一步优选的实施方案，上述通式III中，所述 $R^{20} \sim R^{26}$ 分别独立地任意选自氢原子、氘原子、 $C_1 \sim C_5$ 的烷基。

[0038] 更优选地，其中 $R^{20} \sim R^{26}$ 分别独立地任意选自氢原子、甲基、乙基。

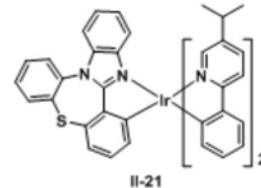
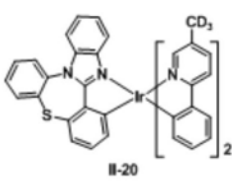
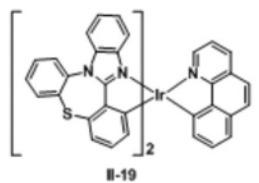
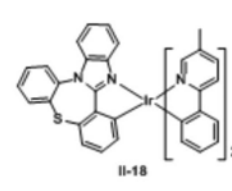
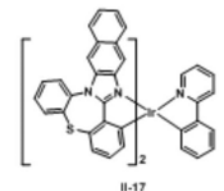
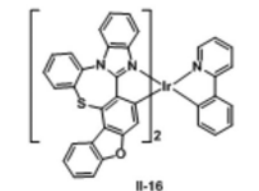
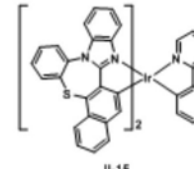
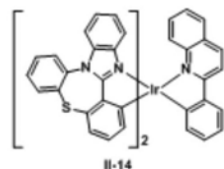
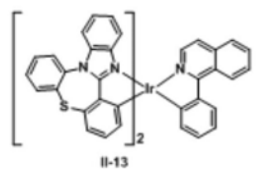
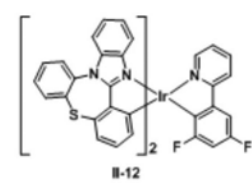
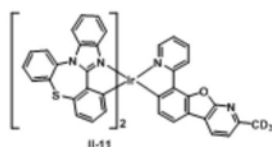
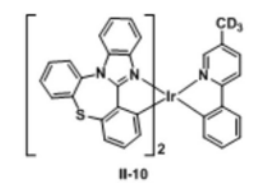
[0039] 作为本发明一种优选的实施方案，所述的有机电致磷光发光材料任意选自以下结构式所示化合物：



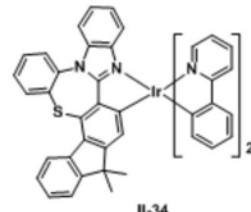
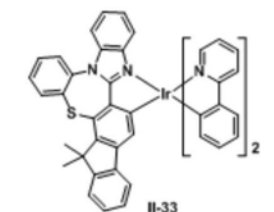
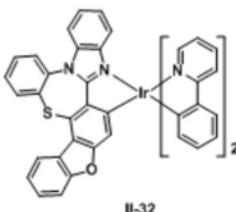
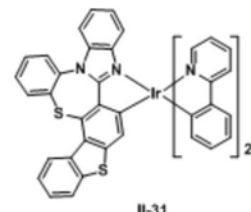
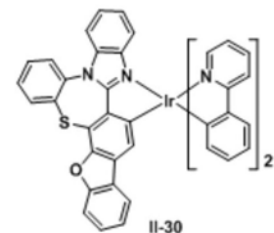
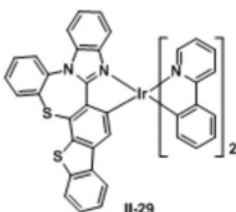
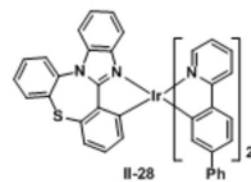
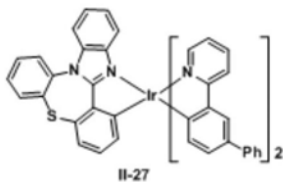
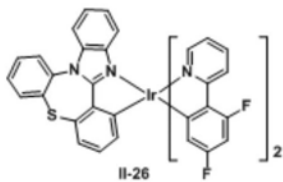
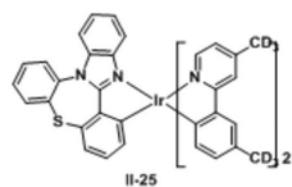
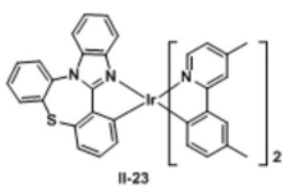
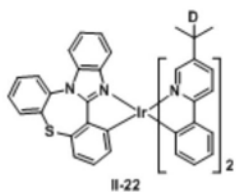




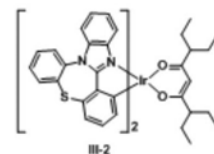
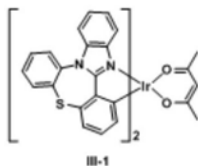
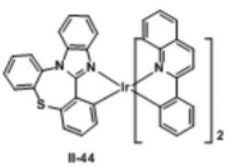
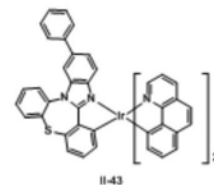
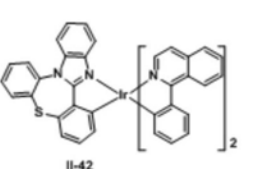
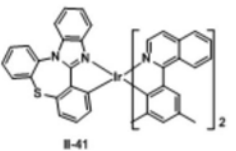
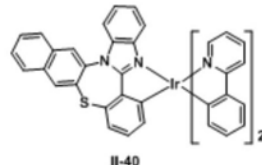
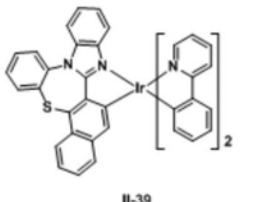
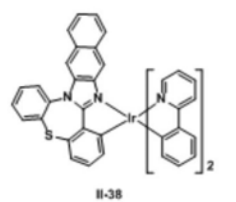
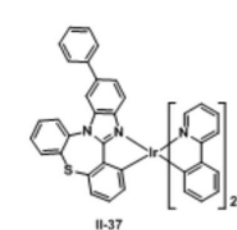
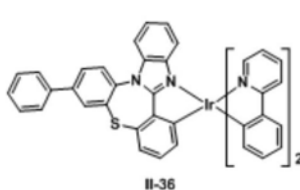
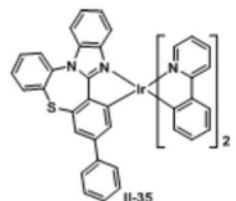
[0042]

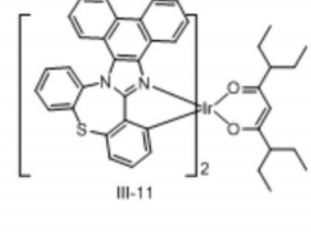
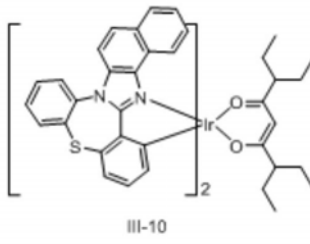
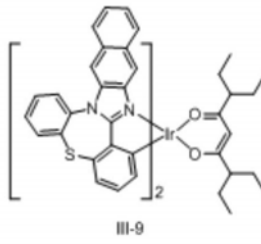
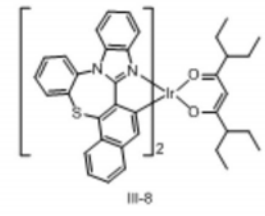
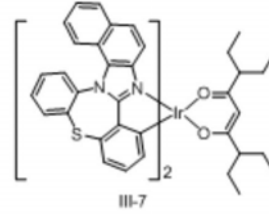
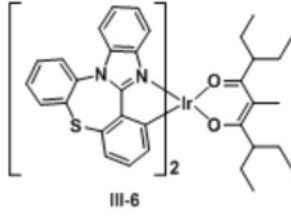
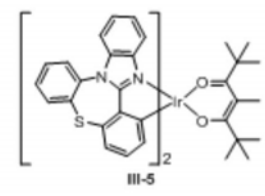
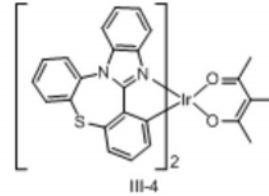
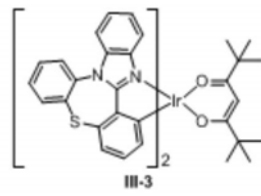




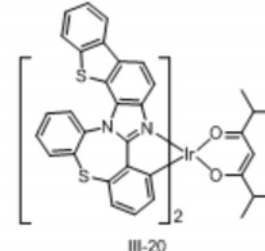
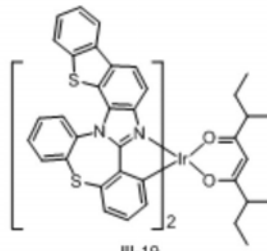
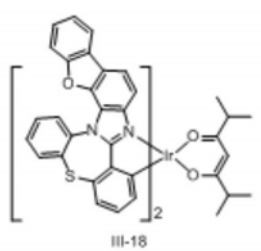
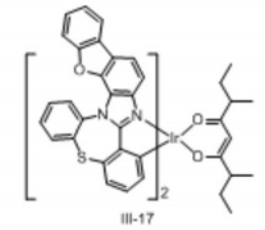
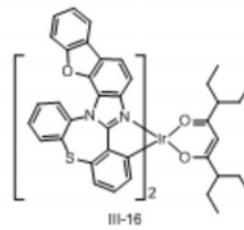
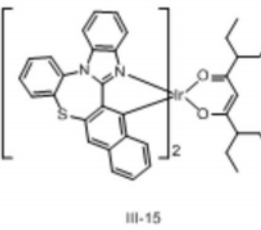
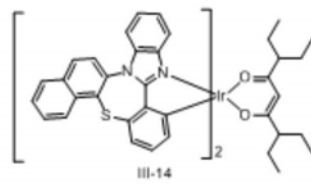
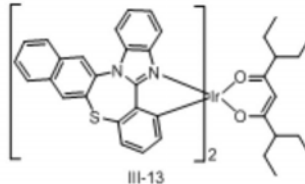
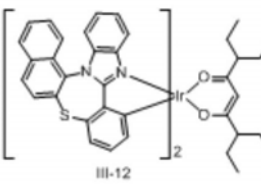


[0043]

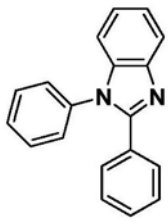




[0044]



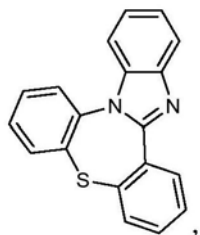
[0045] 在研究中发现,含有苯并咪唑结构单元作为主配体的含铱配合物,如下式所示,



这类材料在升华过程中纯度会显著降低,表明这类材料不适用于目前以蒸镀

技术制备OLED面板中。经过理论分析和实验验证,此类材料的不稳定性来自配体中苯并咪唑上N原子和与N原子连接的基团形成的N-C键,较弱的C-N键倾向于在高温下发生断裂分解

而导致纯度降低。经过大量的实验,我们发现通过两个苯环以S原子相连接,使之呈环状结

构,即下式所示的母核结构:通过熵效应会大大降低分子发生劣化的几率。同

时,我们还发现引入环状结构可以有效地提高配体的刚性,减弱激发态非辐射跃迁机制,从而起到提高此类型配体支撑的含铈磷光材料的磷光量子效率。

[0046] 本发明提供了一类新型的有机电致磷光发光材料,可以用作红绿光磷光发光材料。本发明提供的磷光发光材料可以有效地解决目前常用的磷光材料在色纯度、发光效率以及寿命等方面存在的问题,利用本发明的磷光发光材料制备的有机电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性能。

[0047] 具体地,本发明提供的新型有机电致磷光发光材料是具有环状结构的苯并咪唑配体支撑的磷光材料,相比较未环化的苯并咪唑配体所形成的含铈化合物,本发明的成环苯并咪唑配体所形成的含铈配合物具有以下优点:

[0048] (1) 本发明的配合物通过将苯并咪唑配体上两个芳香基团成环,可以降低由于较弱的C-N键存在而导致的磷光分子高温热分解趋势,提高了材料的热稳定性,降低了升华或者蒸镀过程中的纯度降低现象,使得此类材料的商业化成为可能;

[0049] (2) 材料稳定性的提高也使得应用此类材料的OLED器件的稳定性提升,即寿命延长;

[0050] (3) 本发明的配合物由于环化作用使得配体分子的刚性增加,减弱了磷光分子激发态的非辐射跃迁机制,从而提高了材料的磷光量子效率,表现在器件上发光效率得到了提升,为降低OLED屏体的功耗带来了积极的效果。

[0051] 本发明提供的新型的环化苯并咪唑结构单元配体支撑的含铈材料,作为有机电致发光器件的发光层发光材料,可以提高材料的磷光量子效率和电致发光效率,并改善材料的稳定性和器件寿命。

[0052] 第二方面,本发明提供了所述的有机电致磷光发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

[0053] 优选地,所述的有机电致磷光发光材料在有机电致发光器件中用作主体材料的染料材料。本发明的材料用作有机电致发光器件中掺杂的染料而发光,利用本发明的磷光材料制备的电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性能。

[0054] 进一步优选地,所述的磷光发光材料在主体材料中的掺杂浓度为3~12%,更优选为5~10%,更优选为7~9%。当所述磷光发光材料在主体材料中的掺杂浓度为8%左右时,器件的性能表现最佳。所述掺杂浓度为质量百分比浓度。

[0055] 第三方面,本发明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发光层,所述发光层包括本发明提供的所述磷光发光材料。

[0056] 优选地,所述发光层包括主体材料和染料材料,所述染料材料包括本发明提供的所述磷光发光材料。

[0057] 进一步优选地,所述的磷光发光材料在主体材料中的掺杂浓度为3~12%,更优选

为5~10%，更优选为7~9%，更优选为8%。

[0058] 具体地，本发明提供了一种有机电致发光器件，包括基板，以及依次形成在所述基板上的阳极层、若干个发光单元层和阴极层；所述的发光单元层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层，所述的空穴注入层形成在所述的阳极层上，所述的空穴传输层形成在所述的空穴注入层上，所述的阴极层形成在所述的电子传输层上，所述的空穴传输层与所述的电子传输层之间为多个发光层。所述发光层的发光材料为本发明提供的含铱磷光发光材料。

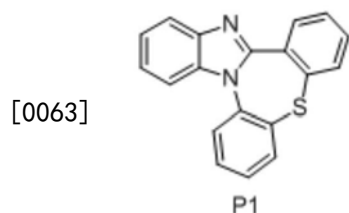
[0059] 第四方面，进一步地，本发明提供了一种显示装置，包括所述的有机电致发光器件。

[0060] 第五方面，进一步地，本发明提供了一种照明装置，包括所述有机电致发光器件。

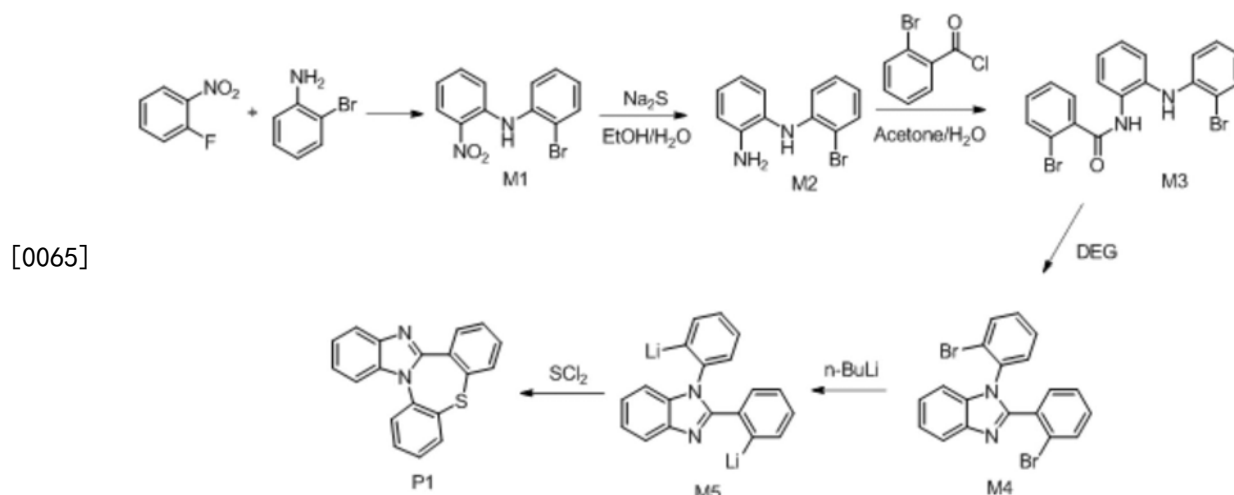
### 具体实施方式

[0061] 下面通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围，凡其他未脱离本发明所揭示的精神下所完成的等效改变或修饰，均应包含在所属权利要求范围内。

[0062] 实施例1：配体P1的合成



[0064] 合成路线如下：



[0066] 具体实验步骤为：

[0067] (1) 在配有机械搅拌的2L三口瓶中，加入2-氟硝基苯(14.1g, 0.1mol)，2-溴苯胺(25.7g, 0.15mol)，搅拌，氩气保护，升温至180℃，保温反应30小时以上，在反应过程中，颜色逐渐变成红色，最后逐渐变成深红色。反应结束后，分离有机相，萃取，干燥，柱层析，旋干溶剂，得到24.8g橙红色固体M1，收率85%。

[0068] (2) 在装有机机械搅拌的1L三口瓶中，加入M1(29.2g, 0.1mol)，九水合硫化钠(96g，

0.4mol), 乙醇(200mL), 水(100mL), 氮气保护, 加热至回流, 回流反应3小时, 结束反应。分离有机相, 萃取, 干燥, 柱层析, 旋干溶剂, 得22.8g白色固体M2, 收率87%。

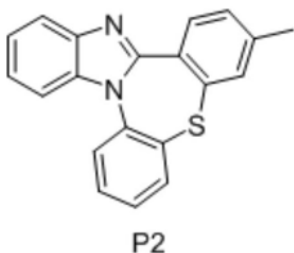
[0069] (3) 在装有机械搅拌的1L三口瓶中, 加入M2(26.2g, 0.1mol) 和丙酮300mL完全溶解, 加入KOH(11.2g, 0.2mol) 溶于(50mL) 水的溶液, 然后向反应瓶中缓慢滴加邻溴苯甲酰氯(22g, 0.1mol), 反应瓶中逐渐有固体析出, 滴加完毕后常温反应2小时, 反应结束。调至中性, 分离有机相, 萃取, 干燥, 柱层析, 旋干溶剂, 得到33.9g白色固体M3, 收率76%。

[0070] (4) 1L三口瓶中加入M3(44.6g, 0.1mol), 加入乙二醇醚200mL, 氮气保护, 逐渐加热至回流, 固体逐渐溶解, 磁力搅拌, 保温反应3小时, 反应结束。分离有机相, 萃取, 干燥, 柱层析, 旋干溶剂, 得到34.7g淡粉色固体M4, 收率81%。

[0071] (5) 在氮气保护下, 2L三口瓶中加入M4(42.8g, 0.1mol) 和无水THF 800mL, 冷却至-78℃, 在搅拌下缓慢滴加2.5M正丁基锂的正己烷溶液(100mL, 0.25mol), 滴加时间约30mins, 滴完用50mL无水THF冲淋滴液漏斗, 滴完保温1.5小时得到M5的反应液。在-78℃的低温体系中, 缓慢滴加二氯化硫(16mL, 0.25mol), 然后用少量无水THF冲洗滴液漏斗, 加完后保温1小时, 然后缓慢升温至室温, 在室温下搅拌反应4小时, 反应结束。调至中性, 分离有机相, 萃取, 干燥, 柱层析, 旋干溶剂, 得到26.6g白色固体P1, 收率58%。

[0072] 产物MS(m/e): 300.07; 元素分析(C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S): 理论值C: 75.97%, H: 4.03%, N: 9.33%; 实测值C: 76.08%, H: 4.11%, N: 9.16%。

[0073] 实施例2: 配体P2的合成

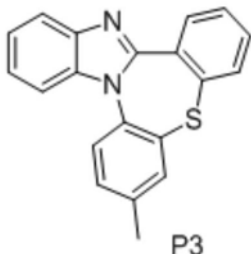


[0074]

[0075] 参照实施例1的合成步骤, 只是在步骤(3) 中用2-溴-4-甲基苯甲酰氯代替邻溴苯甲酰氯, 其他原料和步骤均和实施例1相同, 得到配体P2。

[0076] 产物MS(m/e): 314; 元素分析(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S): 理论值C: 76.40%, H: 4.49%, N: 8.91%; 实测值C: 76.49%, H: 4.56%, N: 8.88%。

[0077] 实施例3: 配体P3的合成



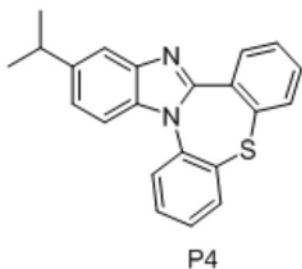
[0078]

[0079] 参照实施例1的合成步骤, 只是在步骤(1) 中用2-溴-4-甲基苯胺代替2-溴苯胺, 其他原料和步骤均和实施例1相同, 得到配体P3。

[0080] 产物MS(m/e): 314; 元素分析(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S): 理论值C: 76.40%, H: 4.49%, N: 8.91%; 实测值C: 76.49%, H: 4.56%, N: 8.88%。

[0081] 实施例4: 配体P4的合成

[0082]

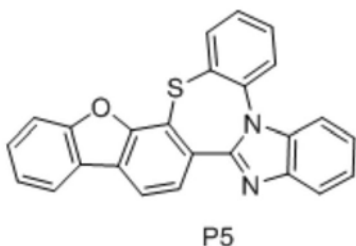


[0083] 参照实施例1的合成步骤,只是在步骤(1)中用2-氟-5-异丙基硝基苯代替2-氟硝基苯,其他原料和步骤均和实施例1相同,得到配体P4。

[0084] 产物MS (m/e) :342;元素分析 (C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S) :理论值C:77.16%,H:5.30%,N:8.18%;实测值C:71.09%,H:5.36%,N:8.12%。

[0085] 实施例5:配体P5的合成

[0086]

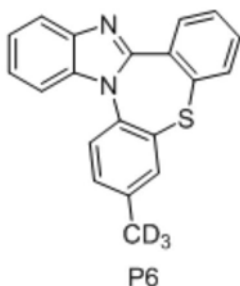


[0087] 参照实施例1的合成步骤,只是在步骤(3)中用4-溴-二苯并呋喃-3-甲酰氯代替邻溴苯甲酰氯,其他原料和步骤均和实施例1相同,得到配体P5。

[0088] 产物MS (m/e) :390;元素分析 (C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SO) :理论值C:76.90%,H:3.61%,N:7.17%;实测值C:77.02%,H:3.56%,N:7.12%。

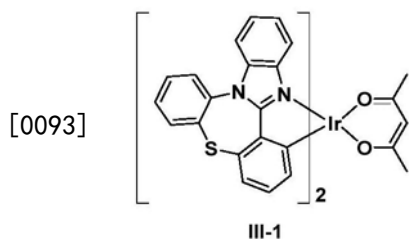
[0089] 实施例6:配体P6的合成

[0090]

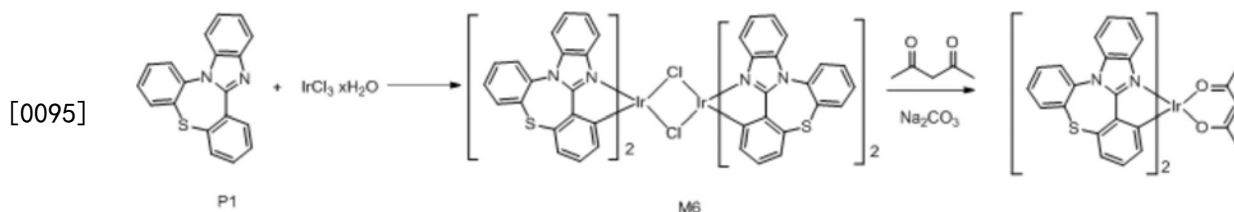


[0091] 具体实验步骤为:在配有机械搅拌的500mL三口瓶中,通过真空-充氮气循环三次使得体系为惰性气氛,加入配体P3 (31g,0.1mol),DMSO-D6 (340g,4.04mol),叔丁醇钾 (1.12g,10mmol),氮气保护下,升温至120℃,充分搅拌反应10小时,冷却反应体系到室温,加入大量去离子水中,用300ml乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,用饱和食盐水洗涤有机相两遍,分离有机相,萃取,干燥,柱层析,旋干溶剂,得到28.5g白色固体P6,收率90%,经核磁分析确认氘代率为97.5%。

[0092] 实施例7:化合物III-1的合成



[0094] 反应式如下:



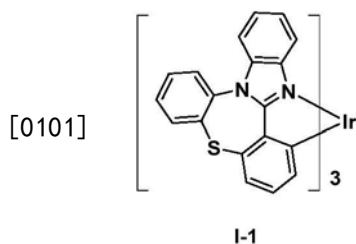
[0096] 具体实验步骤为:

[0097] (1) 在配有机械搅拌、回流冷凝装置及氮气保护装置的500mL三口烧瓶中,依次加入:配体P1 (25mmol, 7.5g), 水合三氯化铱 (10mmol, 3.35g), 乙二醇单乙醚90mL, 蒸馏水30mL。抽真空, 充N<sub>2</sub>, 反复5次, 去除体系中的氧气。加热110℃回流24小时。自然冷却后, 加10mL蒸馏水, 振荡, 抽滤, 水洗, 乙醇洗。真空干燥, 得到5.9g二氯桥联中间体粗品M6, 黄色固体, 产率71%。

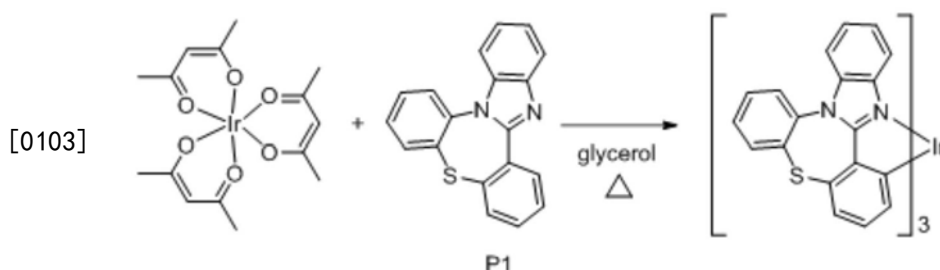
[0098] (2) 在配有磁力搅拌和回流冷凝管的250mL三口烧瓶中, 依次加入上述中间体M6 (5mmol, 8.3克), 乙酰丙酮 (25mmol, 2.5克, 2.6mL), 无水Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (22mmol, 2.35克) 和乙二醇单乙醚100mL。抽真空, 充N<sub>2</sub>, 反复5次, 去除体系中的氧气。N<sub>2</sub>保护下120℃油浴加热回流24小时。自然冷却至室温, 过滤, 用水, 正己烷, 乙醚依次洗涤, 干燥, 得黄色粗产物。用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶解后柱分离, 淋洗剂CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 抽干溶剂, 得7.4克黄色粉末, 产率83%。

[0099] 产物MS (m/e): 890; 元素分析 (C<sub>43</sub>H<sub>29</sub>IrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): 理论值C: 58.03%, H: 3.28%, N: 6.29%; 实测值C: 58.01%, H: 3.32%, N: 6.40%。

[0100] 实施例8: 化合物I-1的合成



[0102] 反应式如下:

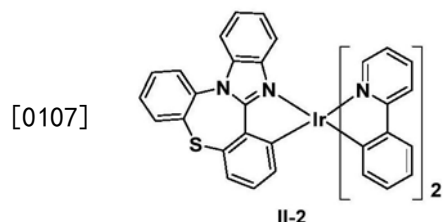


[0104] 具体实验步骤为: 在配有磁力搅拌和回流冷凝管的250mL三口烧瓶中, 依次加入Ir(acac)<sub>3</sub> (10mmol, 4.9克), 配体P1 (40mmol, 12克), 甘油150mL。抽真空, 充N<sub>2</sub>, 反复5次, 去除体

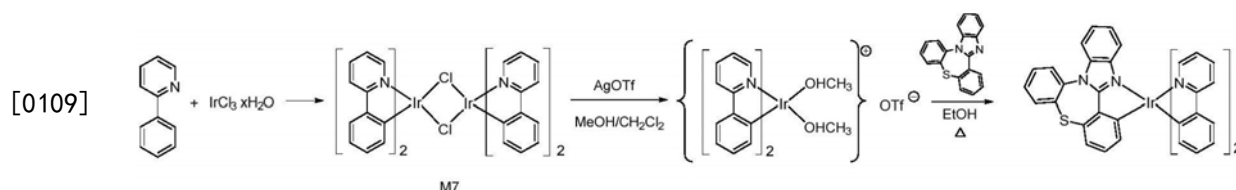
系中的氧气。 $N_2$ 保护下 $190^\circ C$ 油浴加热回流24小时。自然冷却至室温,过滤,用水,正己烷,乙醚依次洗涤,干燥,得黄色粗产物。用 $CH_2Cl_2$ 溶解后柱分离,淋洗剂 $CH_2Cl_2$ ,抽干溶剂,得4.5克黄色粉末,产率41%。

[0105] 产物MS (m/e) : 1090; 元素分析 ( $C_{57}H_{33}IrN_6S_3$ ) : 理论值C: 62.79%, H: 3.05%, N: 7.71%; 实测值C: 62.85%, H: 3.11%, N: 7.64%。

[0106] 实施例9: 化合物II-2的合成



[0108] 反应式如下:



[0110] 具体实验步骤为:

[0111] (1) 在配有机械搅拌、回流冷凝装置及氮气保护装置的100mL三口烧瓶中,依次加入苯基吡啶 (15mmol, 2.5mL), 水合三氯化铱 (6mmol, 2.01g), 乙二醇单乙醚45mL, 蒸馏水15mL。抽真空,充 $N_2$ ,反复五次,去除体系中的氧气。加热 $110^\circ C$ 回流24小时。自然冷却后,加10mL蒸馏水,振荡,抽滤,水洗,乙醇洗。真空干燥,得到2.6g二氯桥联中间体粗品M7,为黄色固体,产率81.0%。

[0112] (2) 在配有氮气保护装置的500mL三口烧瓶中,依次加入二氯桥联中间体M7 (10.7g, 10mmol), 加入150ml二氯甲烷,充分搅拌,然后加入三氟甲烷磺酸银 (6.4g, 25mmol) 的200ml甲醇溶液,避光条件下搅拌24小时,冷却至室温后,用硅藻土过滤掉生成的 $AgCl$ ,滤液旋干得到土黄色固体粉末。此固体不加处理直接用于下步反应。

[0113] (3) 在250ml三口瓶中,加入上述步骤(2)制得的土黄色固体 (5.1g, 6.9mmol) 和配体P1 (6g, 21mmol), 然后加入100ml乙醇,将此混合物加热回流36小时,冷却反应物至室温,过滤生成的黄色固体,将此固体溶于二氯甲烷,柱层析分离,得到亮黄色固体10.2克,两步收率为64%。

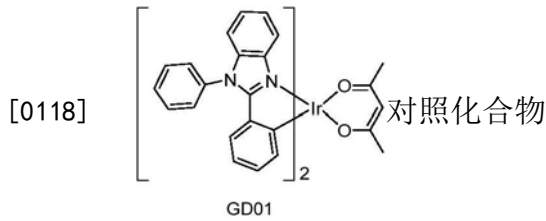
[0114] 产物MS (m/e) : 800; 元素分析 ( $C_{41}H_{27}IrN_4S$ ) : 理论值C: 61.56%, H: 3.40%, N: 7.00%; 实测值C: 61.61%, H: 3.46%, N: 7.05%。

[0115] 参照上述合成方法,合成了本发明所列其他的具体磷光化合物。

[0116] 实施例10: 稳定性验证实验

[0117] 已知对照化合物GD01和本发明制得的化合物III-1分别取5克,置于高真空升华仪器中,在 $6.0 \times 10^{-4}$ 帕斯卡的真空度、 $310^\circ C$ 温度下进行升华,升华时间为20小时,升华结果见表1所示。





[0119] 表1

[0120]

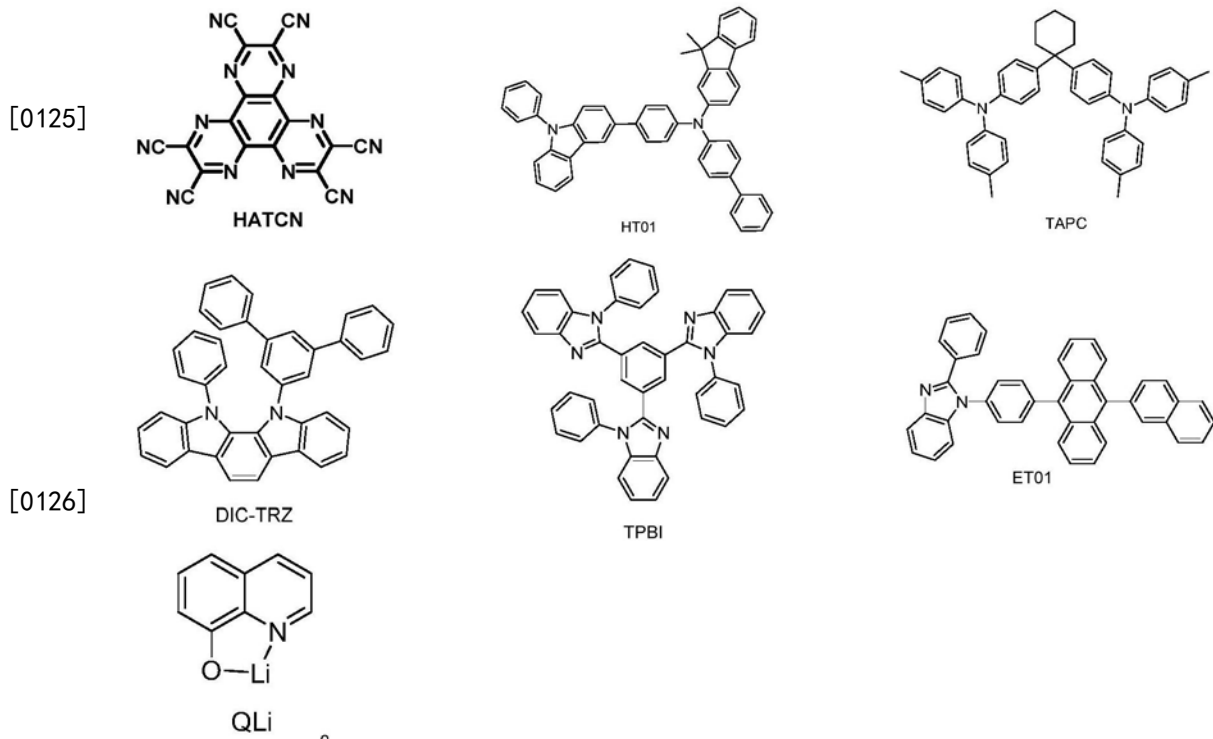
化合物	真空度 (Pa)	升华温度 (°C)	数量(g)	时间 (h)	收率 (%)	升华前纯度 (%)	升华后纯度 (%)
GD01	$6 \times 10^{-4}$	310	5	20	35	99.7	91.5
III-1	$6 \times 10^{-4}$	310	5	20	75	99.8	99.8

[0121] 由上表数据可以看出,本发明提供的化合物III-1在升华后纯度不变,而化合物GD01升华后纯度明显下降。由此可见,本发明所采用的环化策略能够有效的提升所制备磷光材料的热稳定性。

[0122] 实施例11:制备OLED器件

[0123] 本发明化合物的OLED器件应用实施例如下,本实施例提供了一组OLED绿光器件,器件的结构为:ITO/HATCN(1nm)/HT01(60nm)/TAPC(40nm)/DIC-TRZ:5%本发明磷光发光材料化合物(40nm)/TPBI(5nm)ET01:QLi(1:1)(30nm)/LiF(1nm)/Al。

[0124] 各功能层材料分子结构如下:



[0127] 制备OLED-1器件:

[0128] 选择本发明制备的化合物III-1作为磷光发光材料,其掺杂浓度为5%,制备OLED器件,具体制备方法如下:

[0129] (1) 将涂布了ITO透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,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,并用低能阳离子束轰击表面;

[0130] (2)把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在上述阳极层膜上真空蒸镀HATCN作为空穴注入层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为1nm;接着蒸镀第一空穴层HT01,蒸镀速率为0.1nm/s,厚度为60nm;然后蒸镀第二空穴传输层TAPC,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为40nm;

[0131] (3)在空穴传输层之上真空蒸镀EML作为器件的发光层,EML包括主体材料DIC-TRZ和本发明的染料材料III-1,掺杂质量百分比浓度为5%,形成器件的有机发光层,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀总膜厚为40nm;接着蒸镀5nm的TPBI,形成空穴阻挡层,蒸镀速率为0.1nm/s;

[0132] (4)在空穴阻挡层之上蒸镀质量比为1:1的ET01:QLi作为器件电子传输层的电子传输材料,其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为30nm;

[0133] (5)在电子传输层上依次真空蒸镀厚度为1nm的LiF作为电子注入层,厚度150nm的Al层作为器件的阴极。封装后得到OLED-1器件。

[0134] 制备OLED-2~OLED-3器件:

[0135] 按照上述的OLED-1器件的制备方法,仅将步骤(3)中本发明染料材料III-1在主体材料DIC-TRZ中的掺杂浓度由5%分别变为8%和10%,制备得到了OLED-2和OLED-3器件。

[0136] 对以上制得的器件OLED-1~器件OLED-3进行了性能检测,各器件的性能检测结果详见表2。

[0137] 表2

器件编号	掺杂浓度 (%)	发光波长 (nm)	电压 (V)	电流密度 ( $A/m^2$ )	亮度 ( $cd/m^2$ )	效率 ( $cd/A$ )
[0138] OLED-1	5	518	5	100	4500	45
OLED-2	8	518	4.9	100	5500	55
OLED-3	10	518	4.8	100	3900	39

[0139] 对比以上三个发光器件的检测结果,可以看出,发光器件OLED-2的性能最佳,即当掺杂浓度为8%左右时,亮度最高,且效率也最高。

[0140] 制备OLED-4~OLED-10器件:

[0141] 按照上述的OLED-1器件的制备方法,将步骤(3)中本发明染料材料III-1分别用化合物I-1、I-2、I-5、II-2、II-1、II-39、III-2替代,且在主体材料DIC-TRZ中的掺杂浓度为8%,制备得到了OLED-4~OLED-10器件。

[0142] 对比器件1是使用已知结构的化合物GD01作为染料材料替代OLED-1器件中的染料材料III-1,且在主体材料DIC-TRZ中的掺杂浓度为8%,制备得到了对比器件1。

[0143] 对以上制得的器件OLED-2、器件OLED-4~OLED-10、对比器件进行了性能检测,各器件的性能检测结果详见表3。

[0144] 表3

[0145]

器件编号	化合物	发光波长 (nm)	电流密度 (A/m <sup>2</sup> )	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	效率 (cd/A)	寿命 @5000nits (比率)
OLED-2	III-1	518	100	5500	55	1.8
OLED-4	I-1	514	100	4800	48	3.6
OLED-5	I-2	516	100	4900	49	3.5
OLED-6	I-5	516	100	4950	49.5	4.7
OLED-7	II-2	520	100	5600	56	5.6
OLED-8	II-1	519	100	5400	54	4.8
OLED-9	II-39	609	100	2500	25	7.2
OLED-10	III-2	527	100	5800	58	3.3
对比器件 1	GD01	509	100	4100	41	1

[0146] 从上述结果看出,对比GD01,III-1由于化合物本身的稳定性提高,相应的器件的发光效率再得到提升的同时,寿命也得到了显著地延长。而且不同配位模式的化合物:I,II,III一方面可以调节发光的颜色,也会对相应的器件光电性能以及器件寿命有显著地影响,显示了本发明化合物的发光性能和器件数据的广泛的可调节性,能够针对不同的客户需求给出解决方案。因而本发明提供的磷光发光材料,可以有效地解决目前常用的磷光材料在色纯度、发光效率以及寿命等方面存在的问题,利用本发明的磷光发光材料制备的有机电致发光器件表现出高纯度、高亮度、高效率的优越性能。

[0147] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的