



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110483564 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 01

(21) 申请号 201910744022.1

(22) 申请日 2019.08.13

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110483564 A

(43) 申请公布日 2019.11.22

(73) 专利权人 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.

G07F 7/08 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103946215 A, 2014.07.23

CN 108250180 A, 2018.07.06

CN 109761973 A, 2019.05.17

US 2018/0331303 A1, 2018.11.15

张业欣. 高效率、长寿命磷光OLED主体和客体材料的设计、合成与性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库信息科技辑》.2016, I135-247.

审查员 刘爽悦

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

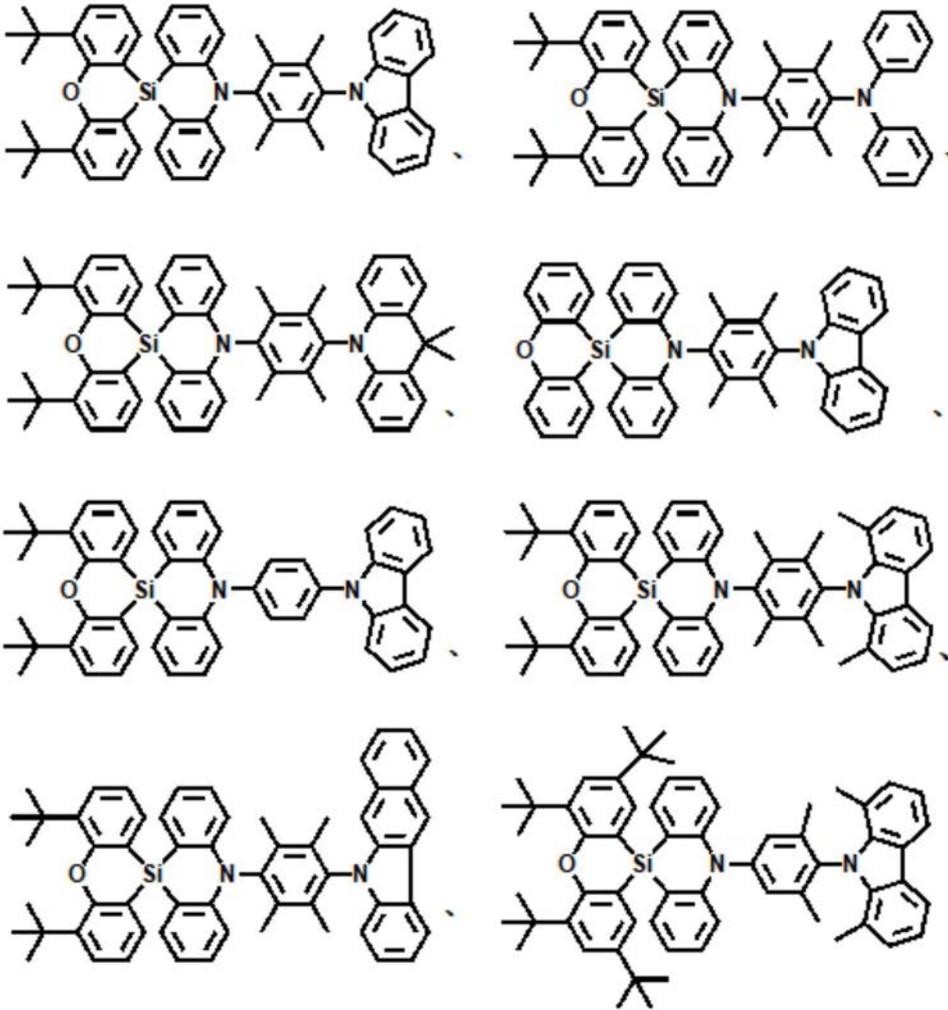
有机化合物及其应用、有机发光二极管电致发光器件

(57) 摘要

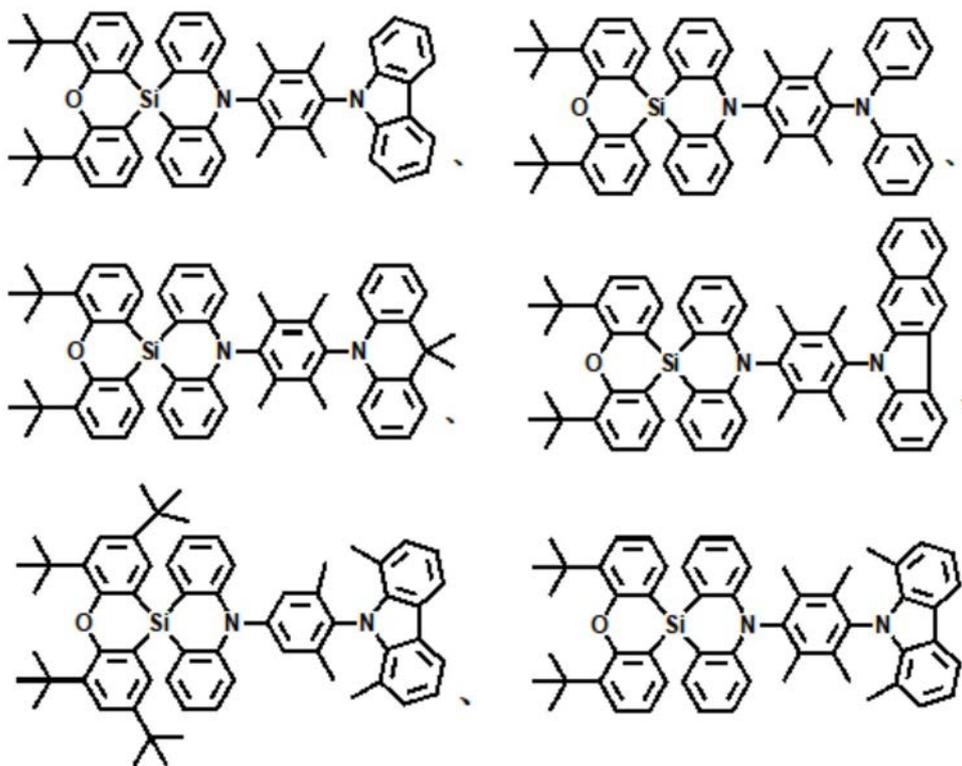
本申请提供一种有机化合物及其应用、有机发光二极管电致发光器件,相对于传统空穴传输材料,该有机化合物具有合适的HOMO能级以及高的空穴传输速率。该有机化合物应用于有机发光二极管电致发光器件的空穴传输层中时,有机发光二极管电致发光器件具有更高的最高的电流效率、更高的最大外量子效率以及更长的使用寿命。

<u>10</u>
<u>9</u>
<u>8</u>
<u>7</u>
<u>6</u>
<u>5</u>
<u>4</u>
<u>3</u>
<u>2</u>
<u>1</u>

1. 一种有机化合物,其特征在于,所述有机化合物具有如下之一所示的结构,



2. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,所述有机化合物具有如下之一所示的结构,



3. 一种如权利要求1-2任一项所述有机化合物在有机发光二极管电致发光器件中的应用。

4. 一种有机发光二极管电致发光器件,其特征在于,所述有机发光二极管电致发光器件包括空穴传输层,所述空穴传输层的制备材料包括权利要求1-2任一项所述的有机化合物。

## 有机化合物及其应用、有机发光二极管电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本申请涉及有机电致发光技术领域,尤其涉及一种有机化合物及其应用、有机发光二极管电致发光器件。

### 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、更轻更薄以及柔性显示等优点而具有巨大的应用前景,吸引了众多研究者的关注。

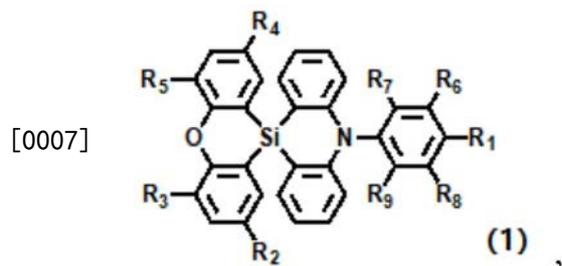
[0003] 对于目前使用的顶发射OLED器件,空穴传输材料作为最厚的一层。其能级以及空穴迁移率一直存在矛盾的关系,具体为空穴迁移率高的空穴传输材料的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital,HOMO)能级与其两侧的材料不匹配,能级不匹配会导致OLED器件的驱动电压升高。

[0004] 因此,有必要提供一种高迁移率且能级匹配的空穴传输化合物。

### 发明内容

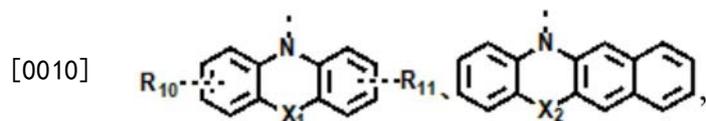
[0005] 本申请的目的在于提供一种有机化合物及其应用、有机发光二极管电致发光器件,该有机化合物具有合适的HOMO能级以及高的空穴迁移率,应用于有机发光二极管电致发光器件时,有机发光二极管电致发光器件具有高的最高电流效率、高的最大外量子效率以及长的使用寿命。

[0006] 为实现上述目的,本申请提供一种有机化合物,所述有机化合物具有如式(1)所示的结构通式:



[0008] 其中,所述 $R_1$ 为给电子基团,所述 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 以及 $R_5$ 均各自独立地选自 $C(CH_3)_3$ 以及H中的一种,所述 $R_7$ 以及 $R_9$ 均各自独立地选自烷基或H,所述 $R_6$ 以及 $R_8$ 均各自独立地选自甲基或H。

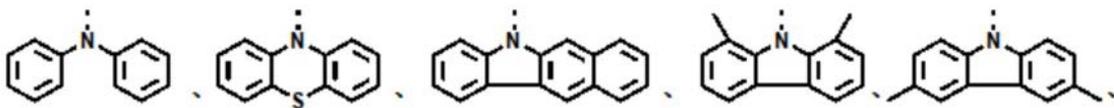
[0009] 在上述有机化合物中,所述给电子基团具有如下式之一所示的结构,



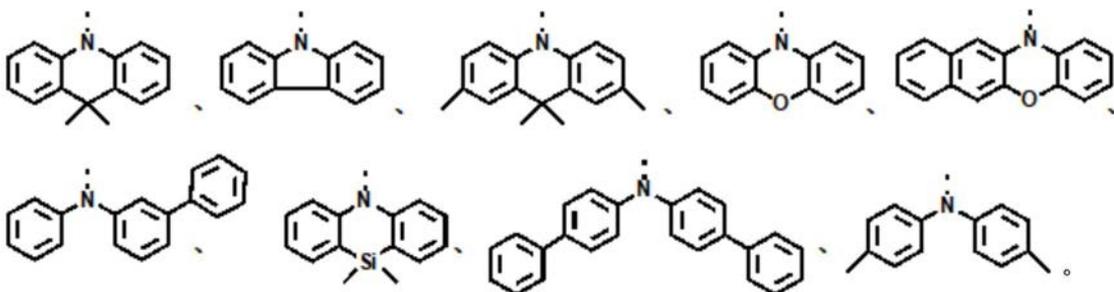
[0011] 其中,所述 $R_{10}$ 、所述 $R_{11}$ 各自独立地选自H、苯基以及烷基,所述 $X_1$ 选自空键、单键、O、

S、异丙基以及 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 中的任意一种,所述 $\text{X}_2$ 选自空键、单键、O、S、异丙基以及 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 中的任意一种。

[0012] 在上述有机化合物中,所述给电子基团具有如下之一所示的结构,



[0013]

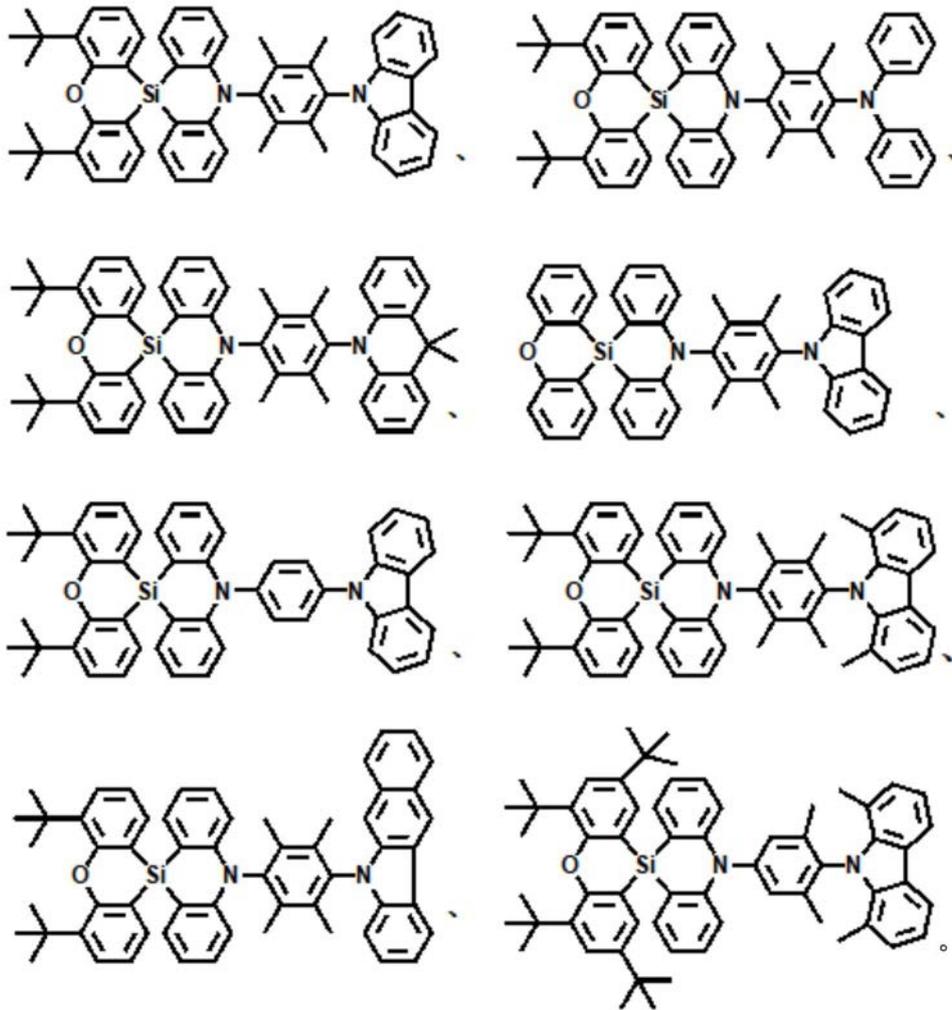


[0014] 在上述有机化合物中,所述 $\text{R}_3$ 和所述 $\text{R}_5$ 均为 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,和/或,所述 $\text{R}_2$ 和所述 $\text{R}_4$ 均为 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。在有机化合物中与氧相连的碳原子的邻位和对位引入叔丁基有利于提高了有机化合物的稳定性。

[0015] 在上述有机化合物中,所述 $\text{R}_6$ 和所述 $\text{R}_8$ 均为甲基。

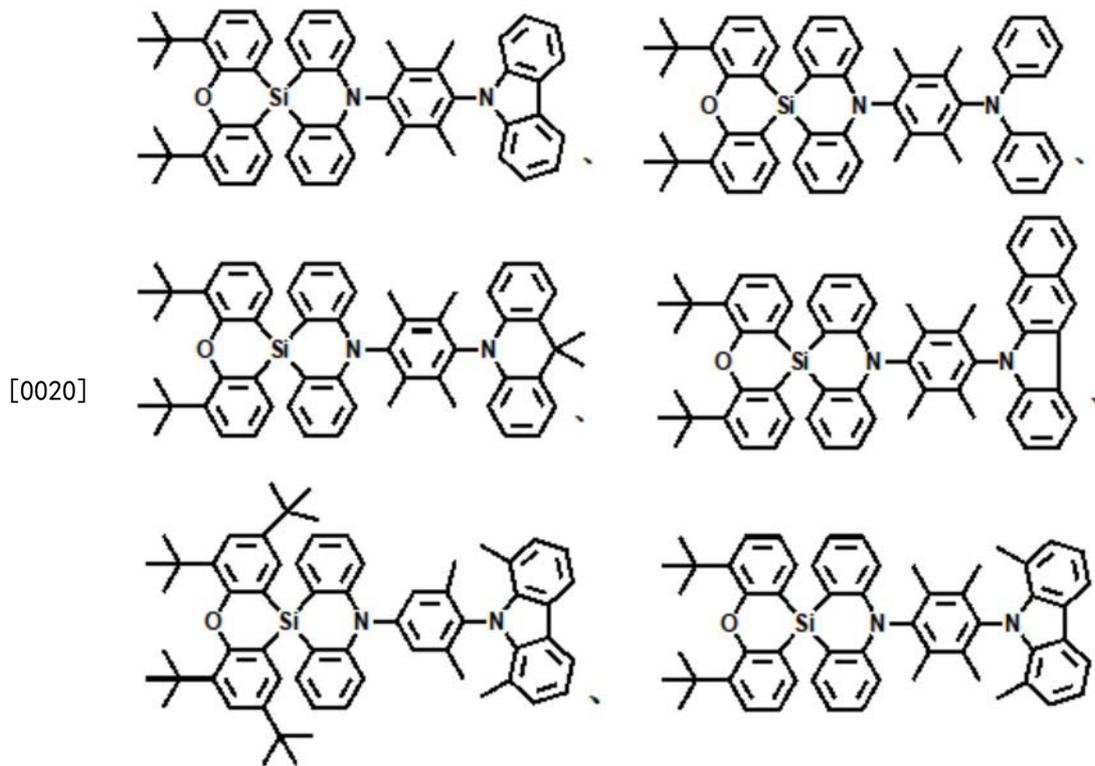
[0016] 在上述有机化合物中,所述 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 以及 $\text{R}_9$ 均为甲基。

[0017] 在上述有机化合物中,所述有机化合物具有如下之一所示的结构,



[0018]

[0019] 在上述有机化合物中,所述有机化合物具有如下之一所示的结构,



[0021] 一种如上述有机化合物在有机发光二极管电致发光器件中的应用。

[0022] 一种有机发光二极管电致发光器件,所述有机发光二极管电致发光器件包括空穴传输层,所述空穴传输层的制备材料包括上述有机化合物。

[0023] 有益效果:本申请提供一种有机化合物及其应用、有机发光二极管电致发光器件,相对于传统空穴传输材料,该有机化合物具有合适的HOMO能级以及高的空穴传输速率。该有机化合物应用于有机发光二极管电致发光器件的空穴传输层中时,有机发光二极管电致发光器件具有更高的最高的电流效率、更高的最大外量子效率以及更长的使用寿命。

## 附图说明

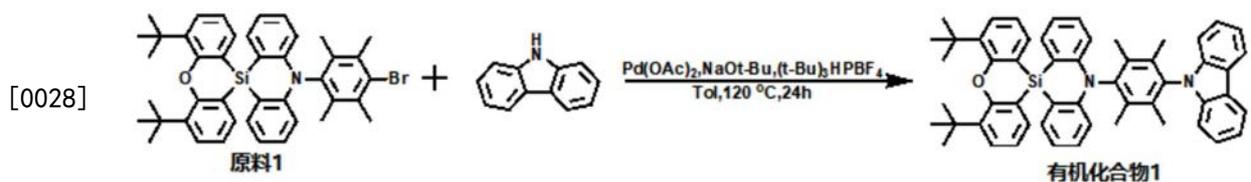
[0024] 图1为顶发光型有机发光二极管电致发光器件的结构示意图。

## 具体实施方式

[0025] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中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申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0026] 实施例1

[0027] 有机化合物1的合成路线如下:



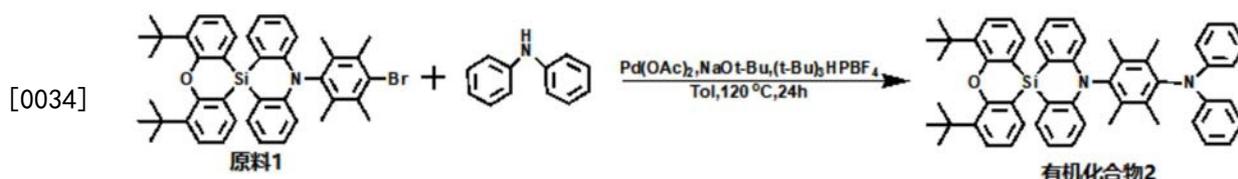
[0029] 有机化合物1合成步骤如下：

[0030] (1) 向250mL二口瓶中加入原料1 (3.42g, 5mmol), 咪唑 (1.00g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下向二口瓶中打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120℃反应24小时。

[0031] (2) 待反应液冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 经过二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析 (二氯甲烷: 正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得白色粉末2.3g, 产率60%。

[0032] 实施例2

[0033] 有机化合物2的合成路线如下：



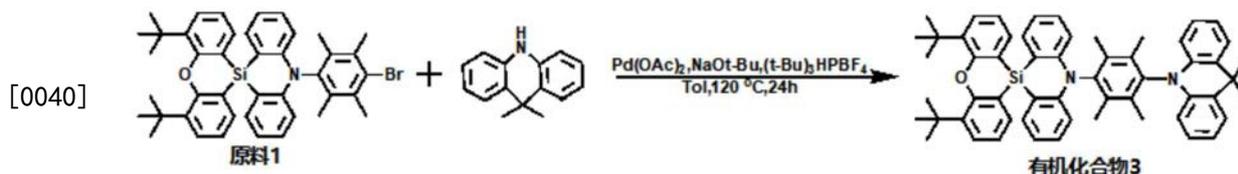
[0035] 有机化合物2的合成步骤如下：

[0036] (1) 向250mL二口瓶中加入原料1 (3.42g, 5mmol), 二苯胺 (1.01g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120℃反应24小时。

[0037] (2) 待反应液冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 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, 1:5) 分离纯化, 得白色粉末2.5g, 产率65%。

[0038] 实施例3

[0039] 有机化合物3的合成路线如下：



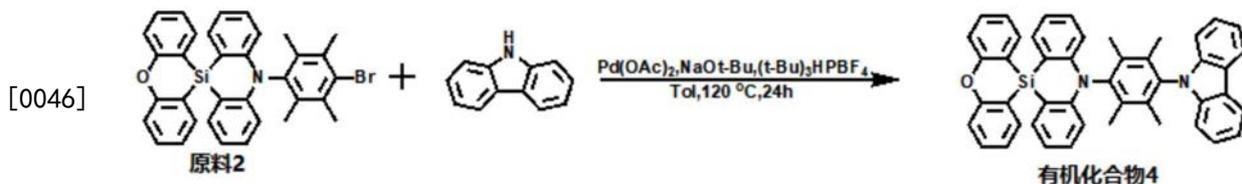
[0041] 有机化合物3的合成步骤如下：

[0042] (1) 向250mL二口瓶中加入原料1 (3.42g, 5mmol), 9,9'-二甲基吲哚 (1.26g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120℃反应24小时。

[0043] (2) 待反应液冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 经二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析 (二氯甲烷: 正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得白色粉末2.6g, 产率64%。

[0044] 实施例4

[0045] 有机化合物4的合成路线如下：



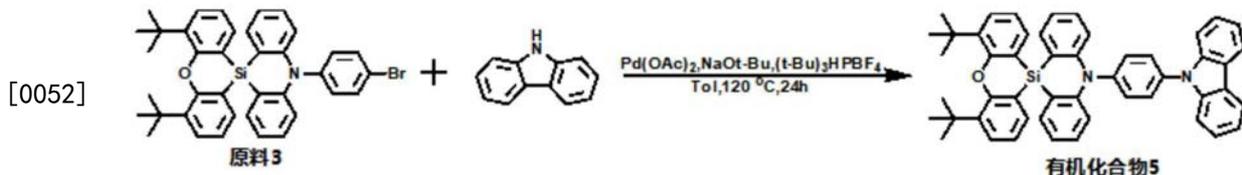
[0047] 有机化合物4的合成步骤如下：

[0048] (1) 向250mL二口瓶中加入原料2 (2.86g, 5mmol), 咪唑 (1.00g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120℃反应24小时。

[0049] (2) 待反应液冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 经二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析 (二氯甲烷: 正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得白色粉末2.1g, 产率63%。

[0050] 实施例5

[0051] 有机化合物5的合成路线如下：



[0053] 有机化合物5的合成步骤如下：

[0054] (1) 向250mL二口瓶中加入原料3 (3.14g, 5mmol), 咪唑 (1.00g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120℃反应24小时。

[0055] (2) 待反应液冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 经过二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析 (二氯甲烷: 正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得白色粉末2.4g, 产率为66%。

[0056] 实施例6

[0057] 对实施例一至实施例五的有机化合物1、有机化合物2、有机化合物3、有机化合物4以及有机化合物5进行质谱以及电化学能级的测试, 测试结果如下表1所示。

[0058] 表1有机化合物1-5的质谱和电化学能级测试结果

	有机化合物 1	有机化合物 2	有机化合物 3	有机化合物 4	有机化合物 5
[0059] HOMO(ev)	-5.56	-5.61	-5.66	-5.55	-5.54
LUMO(ev)	-2.65	-2.64	-2.64	-2.66	-2.67
MS(ED)m/z:[M] <sup>+</sup>	772.32	774.40	814.40	660.20	716.02

[0060] 由表1可知, 有机化合物1-5经过质谱分析测得的分子量与它们各自的标准质量吻合, 故有机化合物1-5均为设计的目标产物。

[0061] 有机化合物1-5的LUMO能级在-2.64eV~-2.67eV的范围内, 主要原因在于有机化合物1-5的中心核相同, 即中心核均为氧代螺吡啶。与传统的空穴注入层材料(2, 3, 6, 7, 10,

11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲,HATCN)匹配的空穴传输层的制备材料的HOMO能级最合适的范围是-5.60eV~-5.70eV,传统的空穴传输有机化合物4,4'-二(N-咔唑)联苯(CBP)的HOMO能级为-6.0eV,传统的空穴传输有机化合物CBP偏离最合适的范围超过0.3ev,而本申请的有机化合物2和有机化合物3均在最合适的范围内,且有机化合物1、有机化合物4以及有机化合物5与最佳范围的偏差不超过0.06ev,均接近最合适的范围,故本申请有机化合物1-5与传统的空穴注入层材料HATCN的匹配性更加好,本申请有机化合物1-5具有合适的HOMO能级。另外,由于氧代螺吡啶具有强的给电子能力,配上给电子基团后,得到有机化合物均具有高的空穴迁移率。综上所述,本申请有机化合物具有合适的HOMO能级,且具有非常高的空穴迁移率。

[0062] 实施例7

[0063] 本实施例将有机化合物1-5以及传统的空穴传输材料CBP分别应用于顶发光型有机发光二极管电致发光器件中,以分别制备得到有机发光二极管电致发光器件1、有机发光二极管电致发光器件2、有机发光二极管电致发光器件3、有机发光二极管电致发光器件3、有机发光二极管电致发光器件4、有机发光二极管电致发光器件5以及有机发光二极管电致发光器件6。如图1所示,其为顶发光型有机发光二极管电致发光器件的结构示意图,从下至上依次包括阳极1、空穴注入层2、空穴传输层3、电子阻挡层4、有机发光层5、空穴阻挡层6、电子传输层7、电子注入层8、阴极9以及光耦合输出层10。顶发光型有机发光二极管电致发光器件组成以及厚度如下表2。

[0064] 表2顶发光型有机发光二极管电致发光器件组成以及厚度

	组成	厚度
阳极	ITO/Ag/ITO	15nm/140nm/15nm
空穴注入层	HATCN	100 nm
空穴传输层	有机化合物1-5以及CBP中的一种	130 nm
电子阻挡层	(4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N-(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)	5 nm
有机发光层	4,4'-二(9-咔唑基)联苯: 三(2-苯基吡啶)合铟(III)	36 nm:4 nm
空穴阻挡层	3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基]][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶(TMPyPb)	15 nm
电子传输层	8-羟基喹啉-锂(LiQ): TMPyPb	15 nm:15 nm
电子注入层	LiF	1 nm
阴极	Mg:Ag	1 nm:10 nm
光耦合输出层	4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)	100 nm

[0066] 对有机发光二极管电致发光器件1-6分别进行电流-电压-亮度测试和寿命测试,

得到测试结果如下表3所示。

[0067] 表3有机发光二极管电致发光器件1-6的电流-电压-亮度测试和寿命测试结果

[0068]	器件	空穴传输层的 制备材料	最高电流效率 (cd/A)	(CIE <sub>x</sub> , CIE <sub>y</sub> )	最大外量子 效率(%)	使用寿命 (h)
[0069]	有机发光二极管 电致发光器件1	有机化合物1	135.3	(0.24,0.69)	38.9	533
	有机发光二极管 电致发光器件2	有机化合物2	136.5	(0.24,0.69)	40.3	471
	有机发光二极管 电致发光器件3	有机化合物3	139.0	(0.24,0.69)	42.1	430
	有机发光二极管 电致发光器件4	有机化合物4	134.9	(0.24,0.69)	36.7	313
	有机发光二极管 电致发光器件5	有机化合物5	135.1	(0.24,0.69)	37	241
	有机发光二极管 电致发光器件6	CBP	134.3	(0.24,0.69)	35.8	145

[0070] 由表3可知,与传统的空穴传输材料CBP制得有机发光二极管电致发光器件6相比,由有机化合物1-5制得有机发光二极管电致发光器件1-5具有高的最高电流效率、更高的最大外量子效率以及更长的使用寿命。有机发光二极管电致发光器件1的使用寿命大于有机发光二极管电致发光器件4的使用寿命,主要原因在于有机化合物1的热稳定性大于有机化合物4的热稳定性,有机化合物1中与氧相连的碳原子的邻位引入两个叔丁基提高了有机化合物1的稳定性。有机发光二极管电致发光器件1的使用寿命大于有机发光二极管电致发光器件5的使用寿命,主要原因在于有机化合物1的稳定性大于有机化合物5的稳定性,与给电子基团相连的碳原子的邻位引入两个甲基,两个甲基形成合适的空间位阻使给电子基团不易绕单键旋转提高了有机化合物1的稳定性。

[0071] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的技术方案及其核心思想;本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质的脱离本申请各实施例的技术方案的范围。

<u>10</u>
<u>9</u>
<u>8</u>
<u>7</u>
<u>6</u>
<u>5</u>
<u>4</u>
<u>3</u>
<u>2</u>
<u>1</u>

图1