



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105602552 B

(45)授权公告日 2018.09.07

(21)申请号 201610107847.9

(22)申请日 2016.02.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105602552 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(30)优先权数据
104141714 2015.12.11 TW

(73)专利权人 友达光电股份有限公司
地址 中国台湾新竹科学工业园区新竹市力行二路1号

(72)发明人 胡宏杰 陈重嘉 李孟庭 何昱仪
李书玮 汪根懋 潘冠忠 徐宜君
蔡维隆 吴忠帜

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 梁挥 鲍俊萍

(51)Int.Cl.
G09K 11/06(2006.01)
G07D 401/10(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

审查员 陈雅清

权利要求书4页 说明书17页 附图4页

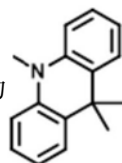
(54)发明名称

荧光有机发光材料及有机电激发光装置

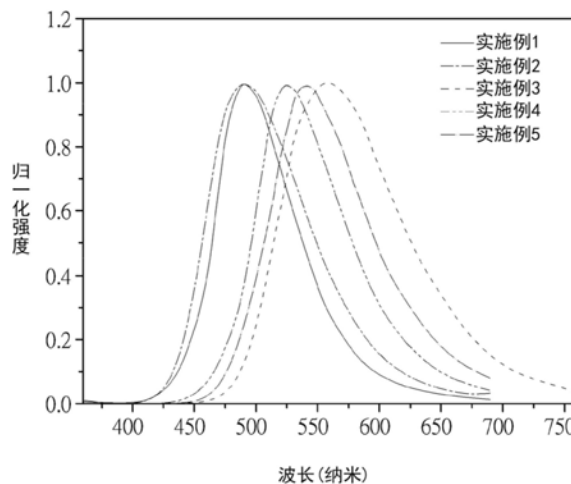
(57)摘要

本发明提供一种荧光有机发光材料以及有机电激发光装置,荧光有机发光材料的分子式为

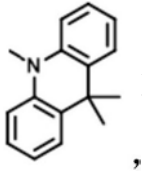
(Ar)-(Ph)-(X),其中Ar为



Ph包括至少一苯环,以及X为一六元芳香环,且至少一个氮原子位于六元芳香环上。此荧光有机发光材料可应用于有机电激发光装置的发光层中。



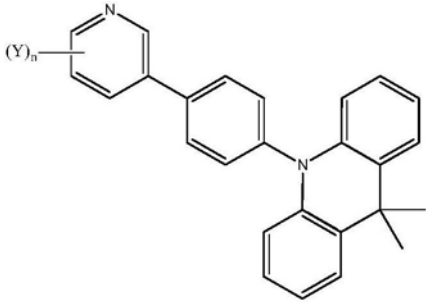
1. 一种荧光有机发光材料,其特征在于,分子式为(Ar)-(Ph)-(X),其中Ar为



Ph包括至少一苯环,以及X为一六元芳香环,且至少一个氮原子位于该六元芳

香环上,

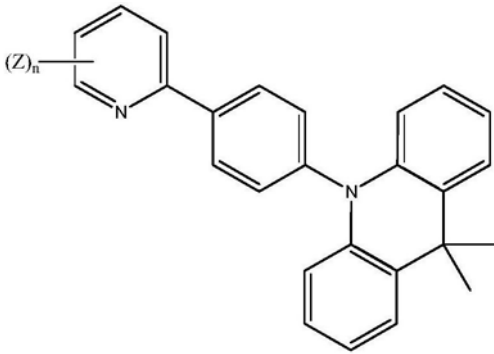
其中,该荧光有机发光材料的分子式如式(I)所示:



式(I)

其中,Y为卤素原子、三氟甲基或氰基,且n为1至4的整数;

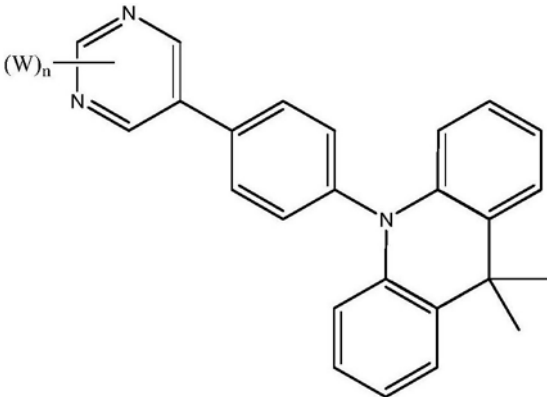
或者,该荧光有机发光材料的分子式如式(III)所示:



式(III)

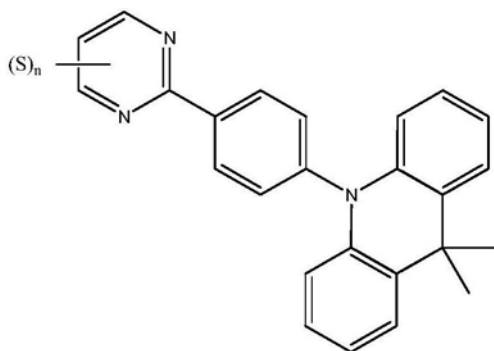
其中,Z为卤素原子、三氟甲基或氰基,且n为1至4的整数;

或者,该荧光有机发光材料的分子式如式(VI)所示:



式(VI)

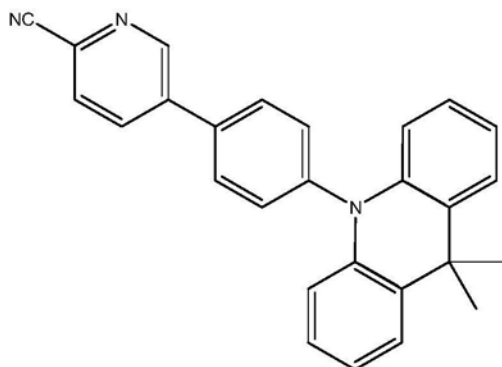
其中,W为卤素原子、三氟甲基或氰基,且n为1至3的整数;
或者,该荧光有机发光材料的分子式如式(VIII)所示:



式(VIII)

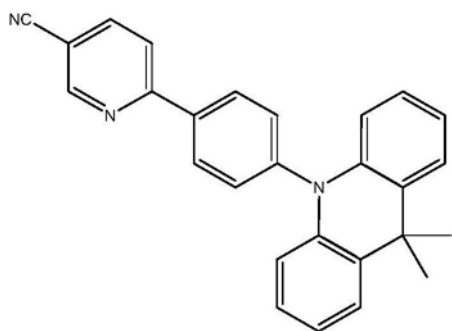
其中,S为卤素原子、三氟甲基或氰基,且n为1至3的整数。

2. 根据权利要求1所述的荧光有机发光材料,其特征在于,式(I)中Y为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(II)所示:



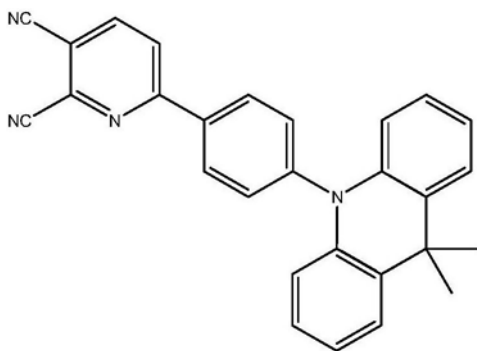
式(II)。

3. 根据权利要求1所述的荧光有机发光材料,其特征在于,式(III)中Z为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(IV)所示:



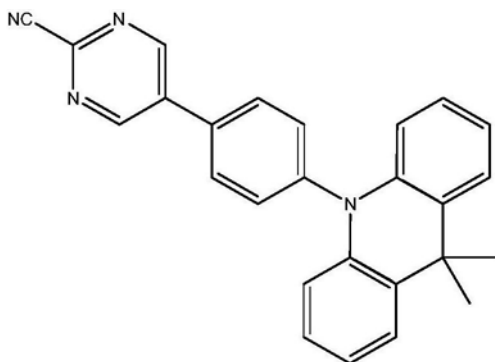
式(IV)。

4. 根据权利要求1所述的荧光有机发光材料,其特征在于,式(III)中Z为氰基,且n为2,该荧光有机发光材料的分子式如式(V)所示:



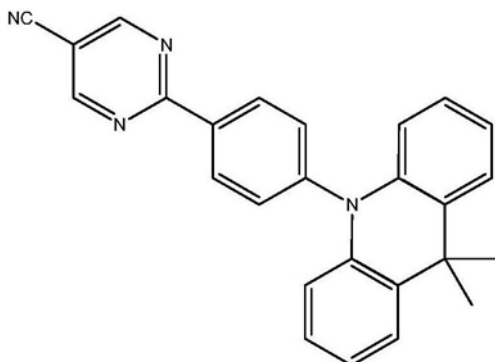
式(V)。

5. 根据权利要求1所述的荧光有机发光材料,其特征在于,式(VI)中W为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(VII)所示:



式(VII)。

6. 根据权利要求1所述的荧光有机发光材料,其特征在于,式(VIII)中S为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(IX)所示:



式(IX)。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的荧光有机发光材料,其特征在于,该荧光有机发光材料的单重激发态最低能阶与三重激发态最低能阶的能阶差 ΔE_{ST} 的范围为0电子伏特至0.19电子伏特。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的荧光有机发光材料,其特征在于,该荧光有机发光材料的最大放光波长 λ_{max} 的范围为487纳米至556纳米。

9. 一种有机电激发光装置,其特征在于,包括:

一阳极;

一空穴传输层,设置于该阳极上;

一发光层,设置于该空穴传输层上,该发光层包括权利要求1至6中任一项所述的荧光有机发光材料;

一电子传输层,设置于该发光层上;以及

一阴极,设置于该电子传输层上。

10.根据权利要求9所述的有机电激发光装置,其特征在于,该荧光有机发光材料的单重激发态最低能阶与三重激发态最低能阶的能阶差 ΔE_{ST} 的范围为0电子伏特至0.19电子伏特。

11.根据权利要求9所述的有机电激发光装置,其特征在于,该荧光有机发光材料的最大放光波长 λ_{max} 的范围为487纳米至556纳米。

荧光有机发光材料及有机电激发光装置

技术领域

[0001] 本发明是有关于一种荧光有机发光材料及有机电激发光装置,且特别是有关于一种具有热激活化延迟荧光 (Thermal Activated Delayed Fluorescence) 机制的荧光有机发光材料及有机电激发光装置。

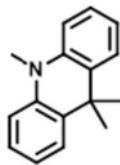
背景技术

[0002] 随着主动式有机发光二极管 (Active Matrix Organic Light-Emitting Diode, AMOLED) 技术的发展,如何有效提升元件的效率成为业界高度关注的议题,其中,元件中发光层材料的设计决定了元件效率的高低。一般而言,基于自旋统计的结果,电子与空穴通过再结合所产生的单重态激发子与三重态激发子比例为1:3,因此,以磷光为放光机制的OLED元件可达的最大效率将会是荧光OLED元件的4倍。然而,因磷光OLED元件依赖含重金属(如:铱、铂、钕)的错合物作为发光体,不但提升了元件本身的制作成本,同时这些重金属发光体的寿命也因为无法有效的提升,因此磷光OLED元件无法成功应用于各项显示器。另一方面,荧光OLED元件虽具有稳定的元件表现,但因单态激发子的比例较低,因此一般认为传统荧光OLED元件最大外部量子效率只有5%。有鉴于此,若能够通过其它的机制,将三重态激发子重新转化为单态激发子以提升整体荧光放光效率,实为业界努力的目标。

发明内容

[0003] 本发明的目的之一在于提供一种荧光有机发光材料及有机电激发光装置,以将三重态激发子重新转化为单态激发子来提升整体荧光放光效率。

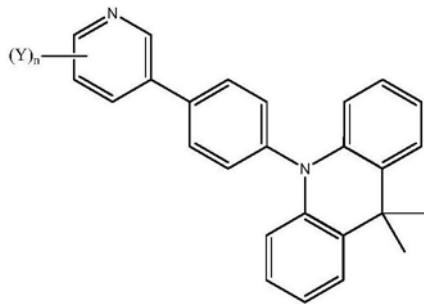
[0004] 本发明的一实施例提供一种荧光有机发光材料,其分子式为 (Ar) - (Ph) - (X), 其中 Ar 为



[0005] (DMAC), Ph 包括至少一苯环, 以及 X 为一六元芳香环, 且至少一个氮原子位

于六元芳香环上。

[0006] 其中, 该荧光有机发光材料的分子式如式 (I) 所示:

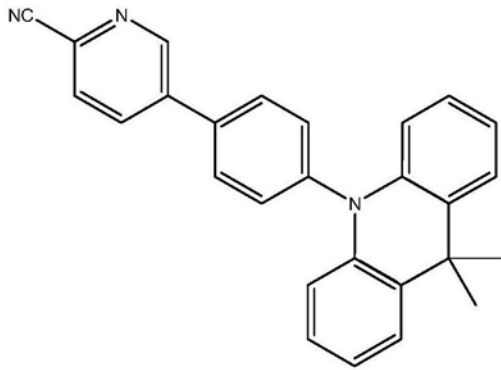


[0007]

式 (I)

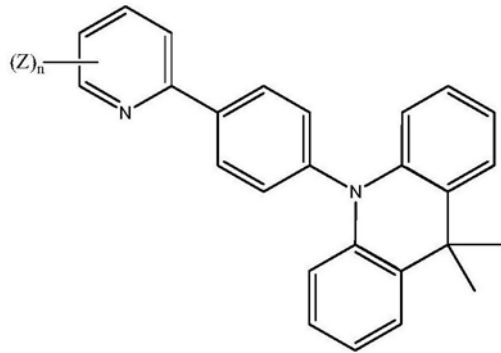
[0008] 其中, Y为卤素原子、三氟甲基或氰基, 且n为1至4的整数。

[0009] 其中, 式(I)中Y为氰基, 且n为1, 该荧光有机发光材料的分子式如式(II)所示:



式(II)。

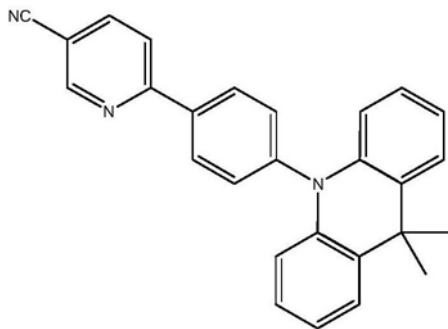
[0011] 其中, 该荧光有机发光材料的分子式如式(III)所示:



式(III)

[0014] 其中, Z为卤素原子、三氟甲基或氰基, 且n为1至4的整数。

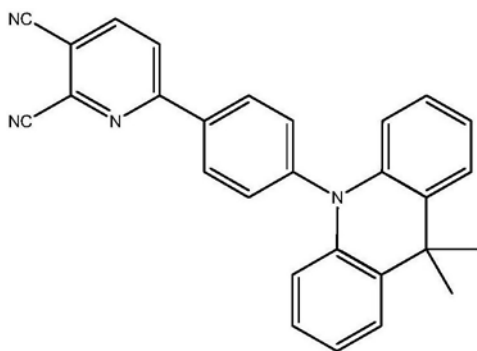
[0015] 其中, 式(III)中Z为氰基, 且n为1, 该荧光有机发光材料的分子式如式(IV)所示:



式(IV)。

[0017] 其中, 式(III)中Z为氰基, 且n为2, 该荧光有机发光材料的分子式如式(V)所示:

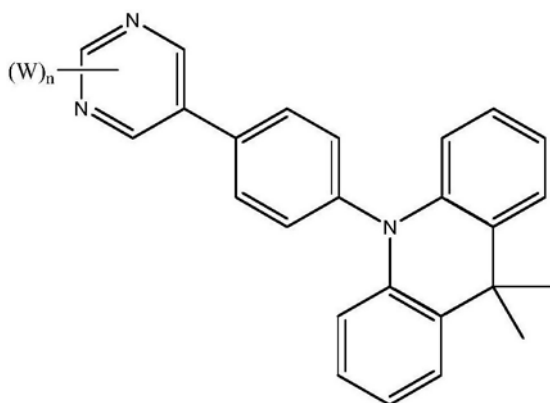
[0018]



式(V)。

[0019] 其中,该荧光有机发光材料的分子式如式(VI)所示:

[0020]

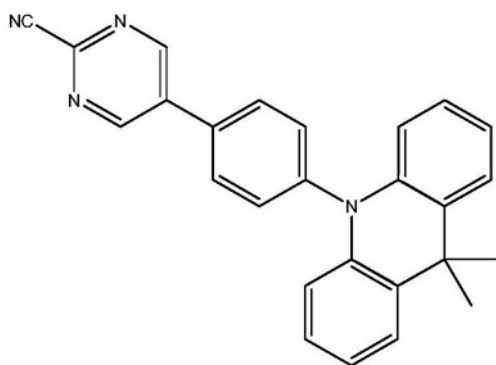


式(VI)

[0021] 其中,W为卤素原子、三氟甲基或氰基,且n为1至3的整数。

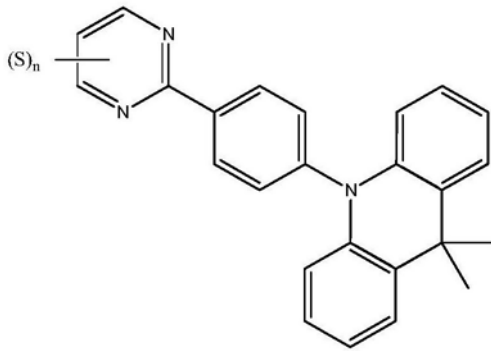
[0022] 其中,式(VI)中W为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(VII)所示:

[0023]



式(VII)。

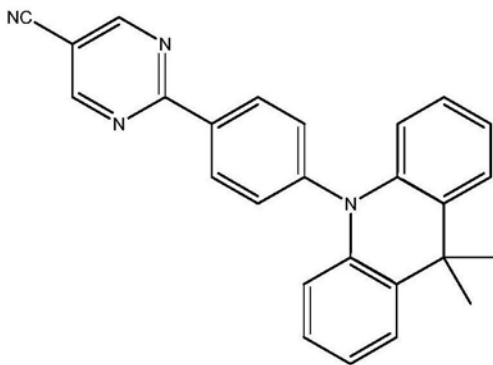
[0024] 其中,该荧光有机发光材料的分子式如式(VIII)所示:



式(VIII)

[0026] 其中,S为卤素原子、三氟甲基或氰基,且n为1至3的整数。

[0027] 其中,式(VIII)中S为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(IX)所示:



式(IX)。

[0029] 其中,该荧光有机发光材料的单重激发态最低能阶与三重激发态最低能阶的能阶差 ΔE_{ST} 的范围为约0电子伏特至约0.19电子伏特。

[0030] 其中,该荧光有机发光材料的最大放光波长 λ_{max} 的范围为约487纳米至约556纳米。

[0031] 本发明的另一实施例提供一种有机电激发光装置,包括阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层以及阴极。空穴传输层设置于阳极上。发光层设置于空穴传输层上,其中发光层包括前述的荧光有机发光材料。电子传输层设置于发光层上。阴极设置于电子传输层上。

[0032] 其中,该荧光有机发光材料的单重激发态最低能阶与三重激发态最低能阶的能阶差 ΔE_{ST} 的范围为约0电子伏特至约0.19电子伏特。

[0033] 其中,该荧光有机发光材料的最大放光波长 λ_{max} 的范围为约487纳米至约556纳米。

[0034] 本发明的荧光有机发光材料可通过热激活化延迟荧光机制将三重态激发子重新转化为单态激发子来提升整体荧光放光效率,进而使得有机电激发光装置的发光效率以及寿命有效提升。

附图说明

[0035] 图1绘示本发明的实施例1-5的荧光有机发光材料薄膜态的荧光光谱。

[0036] 图2绘示本发明的实施例1-5的荧光有机发光材料薄膜态在300k下的瞬时光谱。

[0037] 图3绘示本发明的有机电激发光装置的剖面示意图。

[0038] 图4绘示本发明的试验例1-5的有机电激发光装置的色坐标示意图。

[0039] 其中,附图标记:

[0040] 10 有机电激发光装置

[0041] A 阳极

[0042] H 空穴传输层

[0043] M 发光层

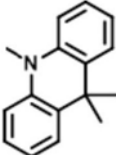
[0044] E 电子传输层

[0045] C 阴极

具体实施方式

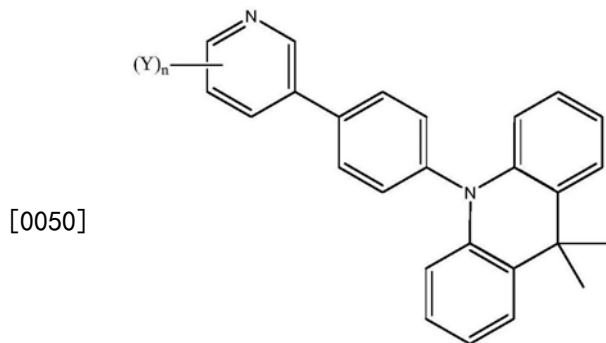
[0046] 为使本领域技术人员能更进一步了解本发明,下文特列举本发明的较佳实施例,并配合所附图式,详细说明本发明的构成内容及所欲达成的功效。

[0047] 本发明提供一种荧光有机发光材料,其分子式为(Ar)-(Ph)-(X),其中Ar为

[0048]  (DMAC), Ph包括至少一苯环,以及X为一六元芳香环,且至少一个氮原子位

于六元芳香环上。

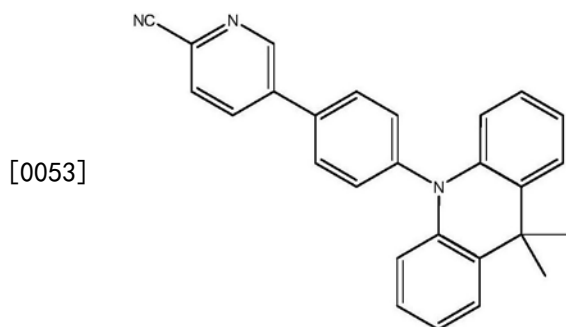
[0049] 较佳地,荧光有机发光材料的分子式可如式(I)所示:



式(I)

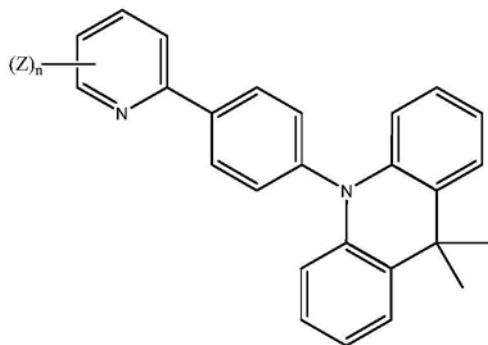
[0051] 其中,Y为卤素原子、三氟甲基(-CF₃)或氰基(-CN),且n为1至4的整数。

[0052] 更佳地,其中式(I)中Y为氰基,且n为1,荧光有机发光材料的分子式如式(II)所示:



[0054] 式(II)。

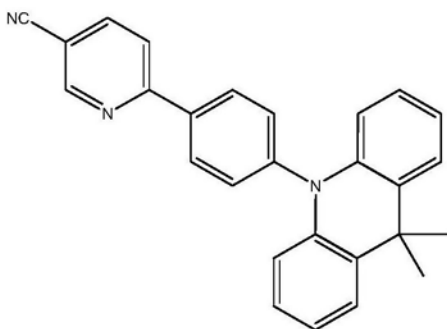
[0055] 较佳地, 荧光有机发光材料的分子式可如式 (III) 所示:



式 (III)。

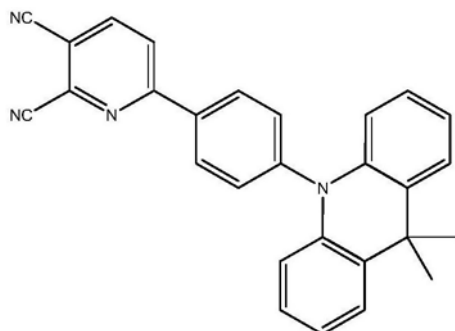
[0057] 其中, Z 为卤素原子、三氟甲基 (-CF₃) 或氰基 (-CN), 且 n 为 1 至 4 的整数。

[0058] 更佳地, 其中式 (III) 中 Z 为氰基, 且 n 为 1, 该荧光有机发光材料的分子式如式 (IV) 所示:



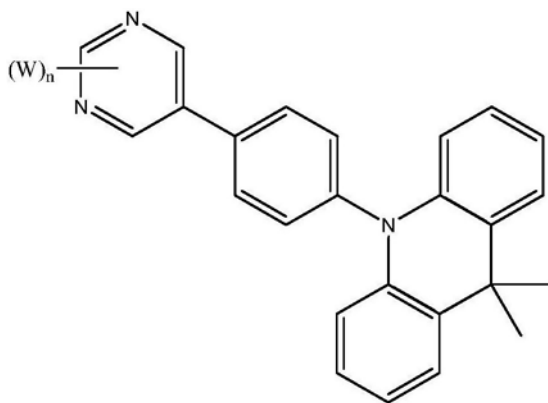
式 (IV)。

[0060] 更佳地, 其中式 (III) 中 Z 为氰基, 且 n 为 2, 该荧光有机发光材料的分子式如式 (V) 所示:



式 (V)。

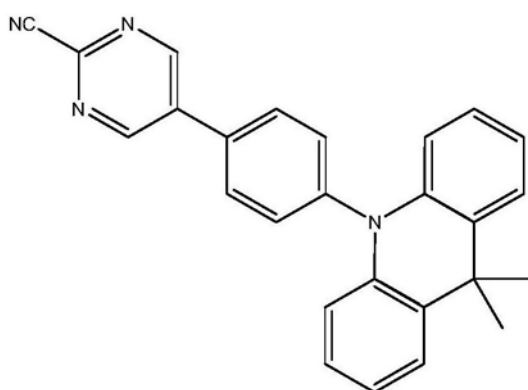
[0062] 较佳地, 其中该荧光有机发光材料的分子式可如式 (VI) 所示:



式(VI)

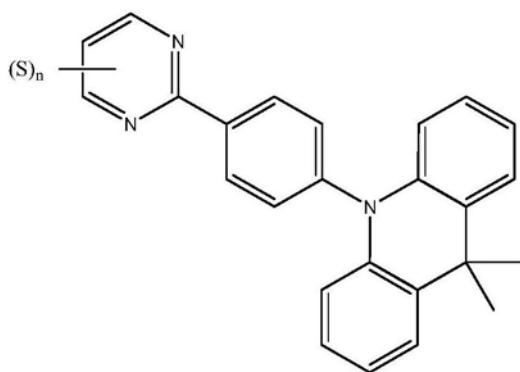
[0064] 其中,W为卤素原子、三氟甲基(-CF₃)或氰基(-CN),且n为1至3的整数。

[0065] 更佳地,其中式(VI)中W为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(VII)所示:



式(VII)。

[0067] 较佳地,其中荧光有机发光材料的分子式可如式(VIII)所示:

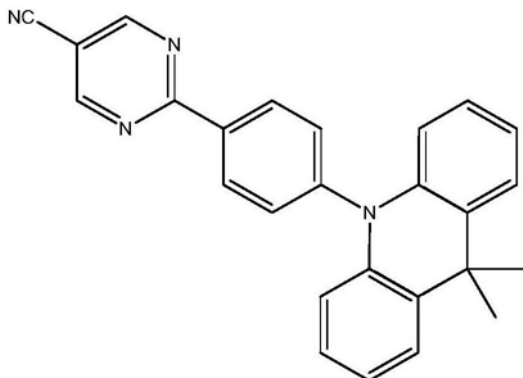


式(VIII)。

[0069] 其中,S为卤素原子、三氟甲基(-CF₃)或氰基(-CN),且n为1至3的整数。

[0070] 更佳地,其中式(VIII)中S为氰基,且n为1,该荧光有机发光材料的分子式如式(IX)所示:

[0071]



式(IX)。

[0072] 实验测试仪器及条件:

[0073] ^1H 核磁共振光谱 (^1H nuclear magnetic resonance, 简称 ^1H NMR) 是由 Varian 400unity plus (400MHz) 仪器所测定。样品以氘代氯仿 (CDCl_3), 氘代二氯甲烷 (CD_2Cl_2) 为溶剂, 化学位移 (chemical shift) 以 ppm 为单位, ^1H NMR 以氯仿 (CHCl_3) 为内标准, 其化学位移为 7.26, ^1H NMR 以二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 为内标准, 其化学位移为 5.32。其分裂形式 (splitting pattern) 定义如下: s, 单峰 (singlet); d, 双峰 (doublet); t, 三重峰 (triplet); q, 四重峰 (quartet); qn, 五重峰 (quintet); sex, 六重峰 (sextet); m, 多重峰 (multiplet); dd, 双重双峰 (doublet of doublets)。偶合常数 (coupling constant) 以 J 表示, 单位为 Hz。光谱数据的记录次序是: 化学位移 (chemical shift)、分裂形式、偶合常数以及氢数。

[0074] ^{13}C 核磁共振光谱 (^{13}C nuclear magnetic resonance, 简称 ^{13}C NMR) 是以同型仪器 Varian 400MHz 操作, 化学位移以 ppm 为单位, 内标准氘代氯仿的位移为 $\delta = 77.0$, 内标准氘代二氯甲烷的位移为 $\delta = 54.0$ 。

[0075] 红外线光谱 (infrared spectroscopy, 简称 IR), 是由 Varian FT-IR 型仪器所测定, 液体样品以纯液 (neat) 形式涂于氯化钠盐片, 固体样品则制成溴化钾 (KBr) 薄片来测试, 单位为波数 (cm^{-1})。

[0076] 高解析质谱仪 (High-Resolution Mass Spectrometer, 简称 HRMS), 系由 JEOL SX-102A 型高效能质谱仪及电洒式飞行质谱仪 (Shimadzu LCMS-IT-TOF Mass Spectrometer) 所测定。数据的记录次序是: 快速原子撞击 (Fast atom bombardment, FAB^+) 及质荷比 (mass to charge ratio, m/z)。

[0077] 元素分析 (Elemental Analysis), 是由 Heraeus VarioEL 型所测定。

[0078] 熔点 (melting point, 简称 mp), 是由 Fargo MP-1D 型仪器所测定或由差式扫描热分析图谱中读出。

[0079] 热重分析 (Thermal Analysis), 是由 TA Instrument 5100 所测定。

[0080] 紫外光/可见光吸收光谱的测定: 吸收光谱以分光光度计 (spectrophotometer) 测量, 其使用 JASCO V-670 spectrophotometer, 测量吸收光谱时, 使用一公分光径的石英液槽, 先将装有相同溶剂的两个石英槽同时置于参考光径和样品光径上校正吸收光谱的基线, 再以样品溶液取代样品光径上的溶剂, 测量出样品溶液的吸收光谱, 一般所使用的样品浓度为 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 至 $5 \times 10^{-7}\text{M}$ 间取五个浓度, 分别为 5×10^{-5} 、 1×10^{-5} 、 5×10^{-6} 、 1×10^{-6} 及 $5 \times 10^{-7}\text{M}$ 。

[0081] 荧光光谱 (fluorescence) 的测量: 测量荧光光谱所用的仪器为荧光光谱扫描仪, 其型号为F-4500 (HITACHI公司, Japan), 在激发和放射光径上皆配备有单光器。

[0082] 薄层色层分析 (thin-layer chromatography, 简称TLC), 采用Merck 25TLC (1.05554.0001, silica gel 60F₂₅₄) 硅胶薄片展开后, 以紫外灯来检视。

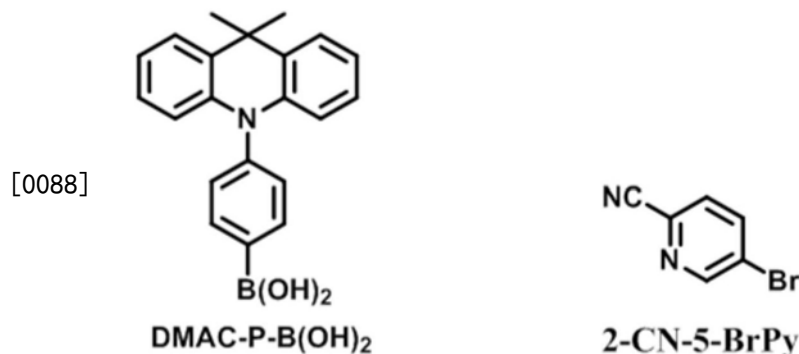
[0083] 管柱层析 (column chromatography), 采用Merck (0.063-0.200mm) 或 (40-63 μ m) 硅胶。冲提液 (eluent) 若为两种溶剂系统, 则是以体积比配制, 记录方式为溶剂A的体积与溶剂B的体积百分比。所有溶剂及试剂均为试剂级。

[0084] 乙醚及四氢呋喃 (THF) 是经由金属钠干燥除水, 以二苯基酮 (benzophenone) 阴离子自由基为指示剂, 经蒸馏后使用。N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 是经氢化钙 (CaH₂) 干燥除水, 甲苯 (toluene) 及二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 以五氧化二磷 (P₂O₅) 干燥除水。所有反应均需使用搅拌子 (magnetic stirring bar) 搅拌。加热回流反应均于氩气系统或氮气系统下操作。

[0085] 以下通过具体的实施例对本发明作进一步的阐述, 但本发明不限于此特定例子。

[0086] (1) 前驱物 (4-(9,9-二甲基吡啶-10(9H)-基) 苯基) 硼酸 ((4-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl) phenyl) boronic acid, DMAC-P-B(OH)₂) 和5-溴嘧啶-2-甲腈 (5-bromopyrimidine-2-carbonitrile) 的合成:

[0087] DMAC-P-B(OH)₂ 和5-溴嘧啶-2-甲腈 (2-CN-5-BrPy) 的制备可分别参考 J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (52), pp 18070-18081 及 J. Med. Chem., 2013, 56 (2), pp 568-583, 其分子式分别如下所示。

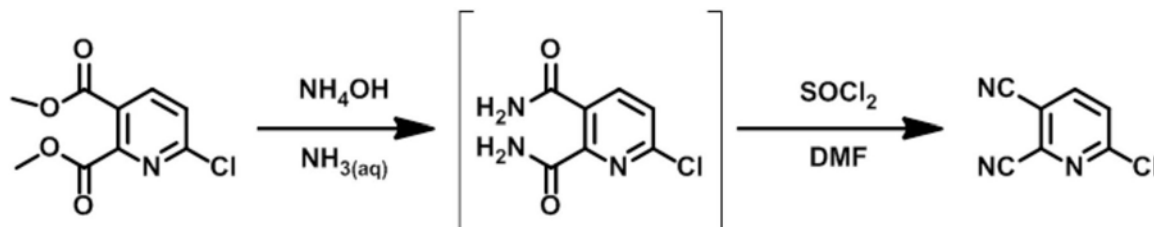


[0089] (2) 前驱物6-氯吡啶-2,3-二甲酰胺 (6-chloropyridine-2,3-dicarboxamide) 的合成:

[0090] 首先, 取100mL单颈瓶, 加入二甲基-6-氯吡啶-2,3-二羧酸二乙酯 (dimethyl 6-chloropyridine-2,3-dicarboxylate) (8.41g, 36.62mmol)、NH₄Cl (0.33g, 6.17mmol) 及搅拌子, 慢慢加入NH₄OH (53mL) 并于室温搅拌24小时, 析出粉末, 过滤后得到淡粉红泡棉状固体, 即6-氯吡啶-2,3-二甲酰胺。接着, 取250mL双颈瓶, 加入6-氯吡啶-2,3-二甲酰胺 (3.71g, 18.58mmol) 及搅拌子, 架上添加漏斗及冷凝管, 抽真空后灌入氩气, 先将除水的二甲基甲酰胺 (Dimethylformamide, dry DMF) (60mL) 以针筒注入, 再将亚硫酸氯 (3mL, 40.87mmol) 以针筒注入添加漏斗并于0℃慢慢注入反应瓶中, 在0℃下搅拌两小时后使其渐渐回室温后搅拌12小时。以TLC确认反应完全后, 将其慢慢倒入冰水中以终止反应。用乙酸乙酯萃取后, 再以饱和食盐水萃取一次后, 以无水硫酸镁干燥。过滤后将滤液减压浓缩, 再利用管柱层析法纯化固体 (管柱填充物SiO₂, 混合液Ethyl Acetate/Hexane=3/4), 得到白

色固体 (3.7g, 4.42mmol, 80%)。熔点 (mp) 196 °C; ^1H NMR (400MHz, 氘代氯仿 (Deuterated chloroform, CDCl_3)) 化学位移 (δ) (ppm) 8.07 (分裂形式 (d), 偶合常数 (J) = 8.4Hz, 氢数 (H) = 1), 7.72 (d, J = 8.4Hz, 1H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) 142.42, 128.50. HRMS (FAB⁺, m/z) calcd for $\text{C}_7\text{H}_2\text{ClN}_3$, 162.9937; found 162.9944, 其制备流程如下所示。

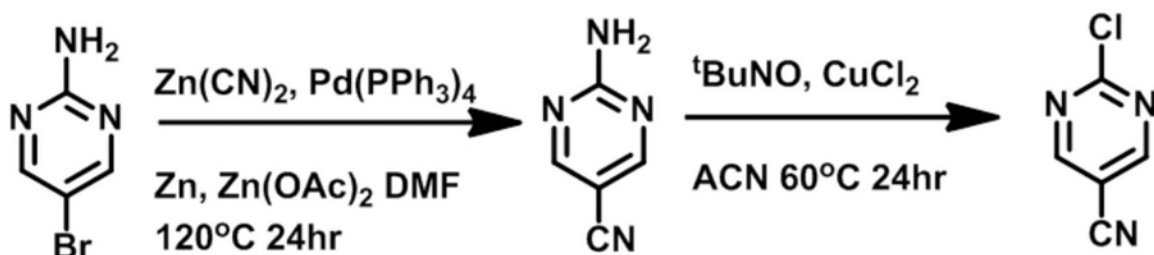
[0091]



[0092] (3) 2-氯嘧啶-5-甲腈 (2-chloropyrimidine-5-carbonitrile) 的合成:

[0093] 取500mL双颈瓶, 加入5-溴嘧啶-2-胺 (5-bromopyrimidin-2-amine) (5.18g, 30mmol)、 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (2.11g, 18mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.46g, 3mmol)、Zinc (0.045g, 1.5mmol)、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (0.33g, 1.5mmol) 及搅拌子, 架上添加漏斗及冷凝管, 抽真空后灌入氩气, 将dry DMF (300mL) 以针筒注入后, 在120 °C下加热24小时, 待反应冷却回室温后倒入1000mL的水中, 析出白色粉末, 过滤后以甲醇清洗后得白色粉末, 即2-氨基嘧啶-5-腈 (2-aminopyrimidine-5-carbonitrile)。接着, 取100mL双颈瓶, 加入2-氨基嘧啶-5-腈 (3.6g, 30mmol)、三级丁基亚硝酸 (tert-Butyl nitrite, $^t\text{BuNO}$) (5.35mL, 43mmol) 及搅拌子, 架上添加漏斗及冷凝管, 抽真空后灌入氩气, 先将乙腈 (60mL) 以针筒注入后, 在室温下搅拌1小时, 再将 CuCl_2 以固体添加器加入反应中后, 在60 °C下加热24小时, 待反应冷却回室温后加入20mL乙醚后过滤, 将滤液藉由回旋浓缩移除多余溶剂后, 再利用管柱层析法纯化固体 (SiO_2 , Dichloromethane/Hexane = 1/1), 得到白色固体 (3g, 22mmol, 72%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ ppm 8.90 (s, 2H), 其制备流程如下所示。

[0094]

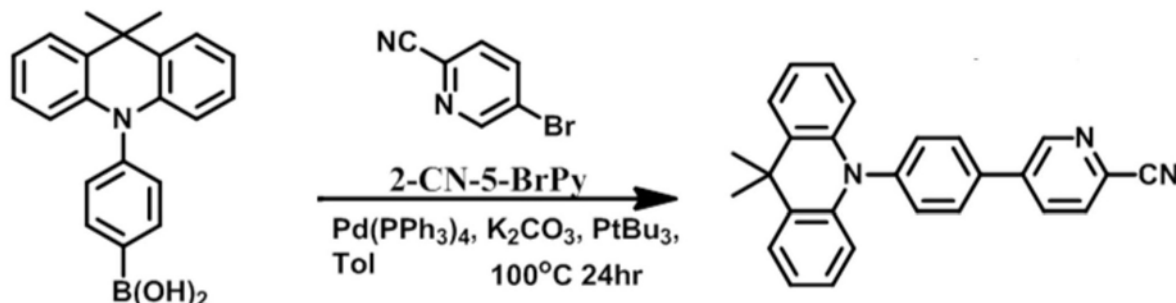


[0095] 实施例1: 式 (II) 的合成

[0096] 取25mL双颈瓶, 加入5-溴甲基吡啶腈 (5-bromopicolinonitrile) (0.31g, 1.69mmol)、DMAC-P-B(OH)₂ (0.62g, 1.86mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (98mg, 0.28mmol) 及搅拌子, 架上冷凝管, 抽真空后灌入氩气, 再将 P^tBu_3 (3.5mL, 0.05M)、甲苯 (5mL)、 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (3.5mL, 2.5M) 以针筒注入, 搅拌并加热使其回流, 搅拌反应48小时后冷却至室温。以硅藻土过滤掉盐类, 先用水和乙酸乙酯萃取, 再以二氯甲烷萃取。最后以饱和食盐水萃取一次后, 取有机层, 以无水硫酸镁干燥, 滤过滤后将滤液减压浓缩, 再利用管柱层析法纯化固体 (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Hexane = 2/1), 得到黄色固体 (0.51g, 1.31mmol, 77%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) 9.06 (d, J = 2.2Hz, 1H), 8.12 (dd, J = 8.1, 2.3Hz, 1H), 7.85 (dd, J = 12.4, 8.2Hz, 3H), 7.57-7.43

(m, 4H), 7.04-6.87 (m, 4H), 6.38-6.24 (m, 2H), 1.71 (s, 6H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ (ppm) 149.64, 142.72, 140.60, 138.96, 135.67, 134.99, 132.67, 132.51, 130.29, 129.81, 128.50, 126.39, 125.40, 120.93, 117.22, 113.97, 36.02, 31.23. HRMS (FAB^+ , m/z) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3$, 387.1735; found 387.1744, 其制备流程如下所示。

[0097]

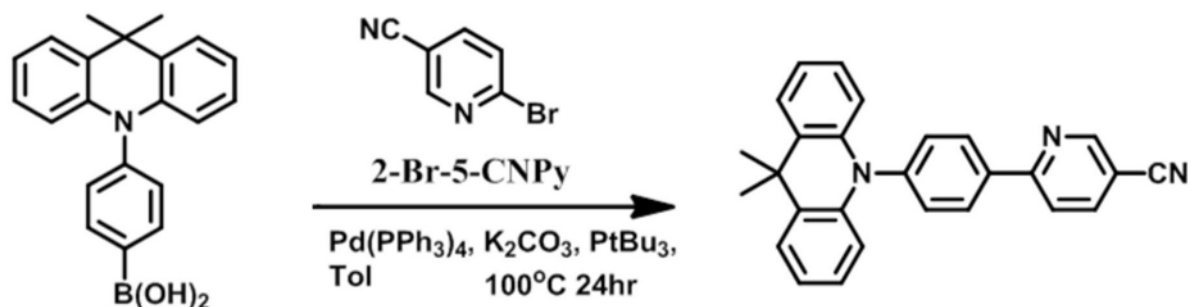


DMAC-P-B(OH)₂

式(II)

[0098] 实施例2:式(IV)的合成

[0099] 取50mL双颈瓶,加入6-溴烟腈(6-bromonicotinonitrile) (0.55g, 3mmol)、DMAC-P-B(OH)₂ (1.1g, 3.3mmol)、Pd(PPh₃)₄ (173mg, 0.15mmol)及搅拌子,架上冷凝管,抽真空后灌入氩气,再将P^tBu₃ (6mL, 0.05M)、甲苯(9mL)、K₂CO₃(aq) (6mL, 2.5M)以针筒注入,搅拌并加热使其回流,搅拌反应48小时后冷却至室温。以硅藻土过滤掉盐类,先用水和乙酸乙酯萃取,再以二氯甲烷萃取。最后以饱和食盐水萃取一次后,取有机层,以无水硫酸镁干燥,过滤后将滤液减压浓缩,再利用管柱层析法纯化固体(SiO₂, CH₂Cl₂/Hexane=2/1),得到黄色固体(1.15g, 2.96mmol, 98%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) 9.00 (dd, $J=2.1, 0.8\text{Hz}$, 1H), 8.39-8.25 (m, 2H), 8.08 (dd, $J=8.3, 2.2\text{Hz}$, 1H), 7.96 (dd, $J=8.3, 0.8\text{Hz}$, 1H), 7.59-7.42 (m, 4H), 6.93-6.98 (m, 4H), 6.42-6.25 (m, 2H), 1.70 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100MHz) δ (ppm) 159.63, 152.57, 143.69, 140.58, 140.06, 137.11, 132.00, 130.26, 129.90, 126.38, 125.34, 120.86, 120.12, 116.83, 114.06, 108.26, 36.01, 31.23. HRMS (FAB^+ , m/z) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3$, 387.1735; found 387.1740, 其制备流程如下所示。



DMAC-P-B(OH)₂

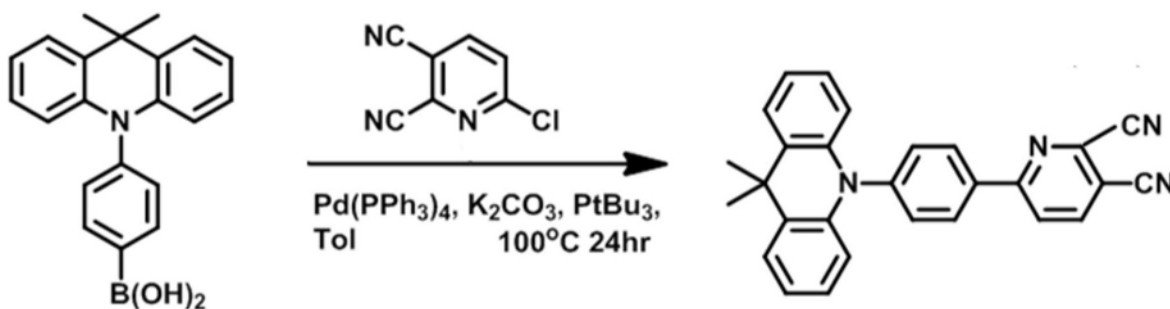
式(IV)

[0100] 实施例3:式(V)的合成

[0101] 取100mL双颈瓶,加入6-氯吡啶-2,3-二甲酰胺(0.981g, 6mmol)、DMAC-P-B(OH)₂ (2.17g, 6.6mmol)、Pd(PPh₃)₄ (346mg, 0.3mmol)及搅拌子,架上冷凝管,抽真空后灌入氩气,

再将 P^tBu_3 (12mL, 0.05M)、甲苯 (18mL)、 $K_2CO_3(aq)$ (12mL, 2.5M) 以针筒注入, 搅拌并加热使其回流, 搅拌反应48小时后冷却至室温。以硅藻土过滤掉盐类, 先用水和乙酸乙酯萃取, 再以二氯甲烷萃取。最后以饱和食盐水萃取一次后, 取有机层, 以无水硫酸镁干燥, 过滤后将滤液减压浓缩, 再利用管柱层析法纯化固体 ($SiO_2, CH_2Cl_2/Hexane=2/1$), 得到黄色固体 (1.95g, 4.72mmol, 78%)。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8.34 (d, $J=8.5Hz$, 2H), 8.21 (d, $J=8.4Hz$, 1H), 8.16 (d, $J=8.4Hz$, 1H), 7.55 (d, $J=8.5Hz$, 2H), 7.49 (d, $J=9.0Hz$, 2H), 6.98 (dd, $J=7.4, 1.9Hz$, 4H), 6.32 (d, $J=7.6Hz$, 2H), 1.70 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 160.50, 145.05, 141.15, 140.42, 136.50, 134.83, 131.99, 130.67, 130.17, 126.40, 125.41, 122.55, 121.15, 114.24, 113.87, 112.27, 36.07, 31.14。HRMS (FAB⁺, m/z) calcd for $C_{28}H_{20}N_4$, 412.1688; found 412.1688, 制备流程如下所示。

[0102]

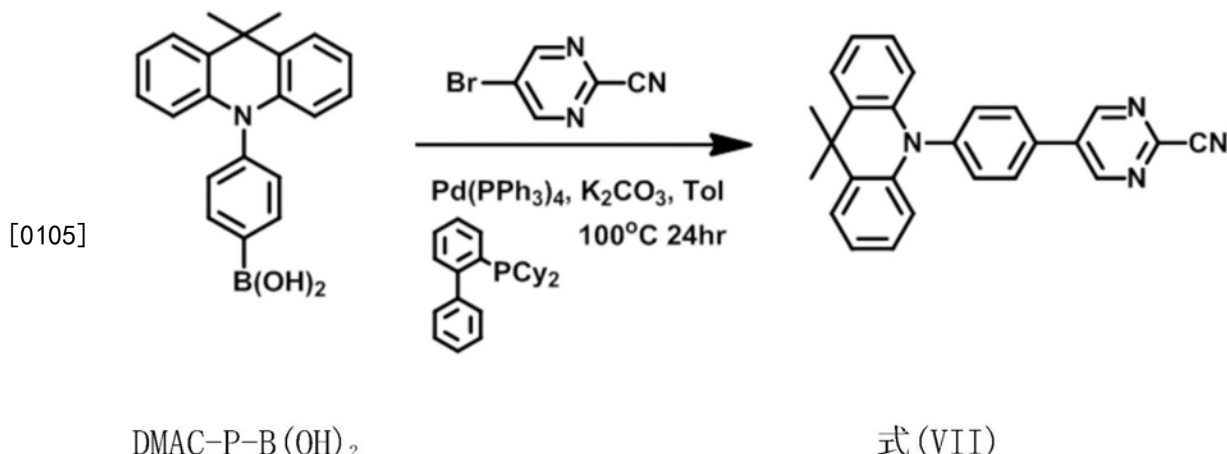


DMAC-P-B(OH)₂

式(V)

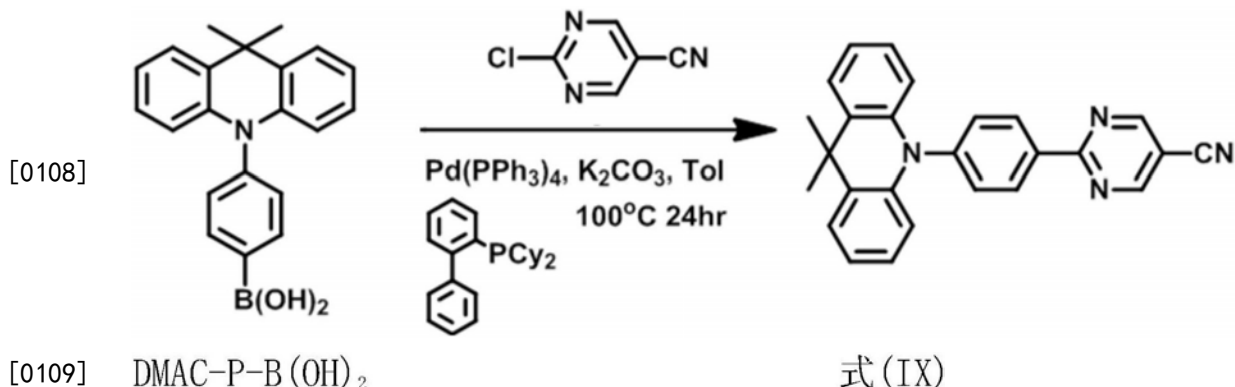
[0103] 实施例4: 式(VII)的合成

[0104] 取50mL双颈瓶, 加入5-溴嘧啶-2-甲腈 (0.22g, 1.2mmol)、DMAC-P-B(OH)₂ (0.33g, 1mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ (120mg, 0.1mmol)、[1,1'-联苯]-2-基二环己基膦 ([1,1'-biphenyl]-2-ylidicyclohexylphosphine) (0.035g, 0.1mmol) 及搅拌子, 架上冷凝管, 抽真空后灌入氩气, 再将甲苯 (20mL)、 $K_2CO_3(aq)$ (1.6mL, 2M) 以针筒注入, 搅拌并加热使其回流, 搅拌反应24小时后冷却至室温。以硅藻土过滤掉盐类, 先用水和乙酸乙酯萃取, 再以二氯甲烷萃取。最后以饱和食盐水萃取一次后, 取有机层, 以无水硫酸镁干燥, 过滤后将滤液减压浓缩, 再利用管柱层析法纯化固体 ($SiO_2, CH_2Cl_2/Hexane=2/1$), 得到黄色固体 (0.36g, 0.93mmol, 93%)。 1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 9.16 (s, 2H), 7.91 (d, $J=8.4Hz$, 2H), 7.55 (d, $J=8.4Hz$, 2H), 7.47 (d, $J=8.4Hz$, 2H), 6.94 (quin), $J=3.2Hz$, 4H), 6.29 (d, $J=8.0Hz$, 2H), 1.66 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (100MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) 156.54, 144.24, 144.02, 141.19, 136.29, 133.23, 133.08, 131.05, 130.46, 126.92, 125.96, 121.53, 116.50, 114.61, 66.58, 36.55, 31.54, 31.16。HRMS (FAB⁺, m/z) calcd for $C_{26}H_{20}N_{44}$, 388.1688; found 388.1685。Anal. calcd (%) for $C_{26}H_{20}N_{44}$: C, 80.39; H, 5.19; N, 14.42; found: C, 80.40; H, 5.15; N, 14.31, 制备流程如下所示。



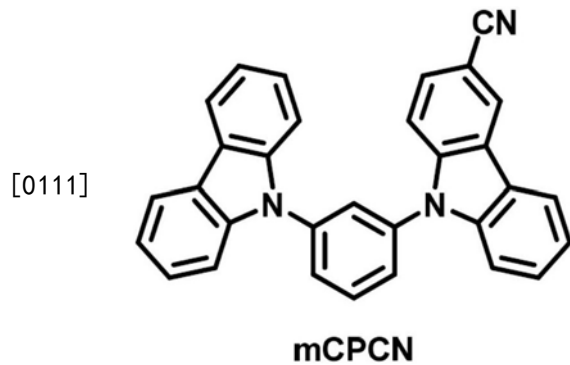
[0106] 实施例5:式(IX)的合成

[0107] 取50mL双颈瓶,加入2-氯嘧啶-5-甲腈(0.16g,1.2mmol)、DMAC-P-B(OH)₂(0.33g,1mmol)、Pd(PPh₃)₄(120mg,0.1mmol)、[1,1'-联苯]-2-基二环己基膦(0.035g,0.1mmol)及搅拌子,架上冷凝管,抽真空后灌入氩气,再将甲苯(20mL)、K₂CO₃(aq)(1.6mL,2M)以针筒注入,搅拌并加热使其回流,搅拌反应24小时后冷却至室温。以硅藻土过滤掉盐类,先用水和乙酸乙酯萃取,再以二氯甲烷萃取。最后以饱和食盐水萃取一次后,取有机层,以无水硫酸镁干燥,过滤后将滤液减压浓缩,再利用管柱层析法纯化固体(SiO₂,CH₂Cl₂/Hexane=2/1),得到黄橘色固体(0.32g,0.82mmol,82%)。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) δ(ppm) 9.09(s,2H),8.75(d,J=8.4Hz,2H),7.51(m,4H),6.93(quin),J=3.2Hz,4H),6.34(d,J=8.0Hz,2H),1.67(s,6H)。¹³C NMR(CD₂Cl₂,100MHz) δ(ppm) 166.04,160.64,146.07,141.17,136.10,132.27,131.99,131.24,126.93,125.88,121.54,115.54,114.90,107.80,36.60,31.46。HRMS(FAB⁺,m/z) calcd for C₂₆H₂₀N₄,388.1688;found 388.1689。Anal.calcd(%) for C₂₆H₂₀N₄:C,80.39;H,5.19;N,14.42;found:C,80.40;H,5.21;N,14.21,制备流程如下所示。



[0110] 为了明确的说明本发明的荧光有机发光材料的特性,对实施例1-5的荧光有机发光材料进行检测,主要检测其光物理性质和热性质,检测方法详述如下。测量各实施例的荧光有机发光材料溶液态(sol)紫外光/可见光吸收光谱、荧光放射光谱、低温磷光光谱,比较其光物理特性。在测量溶液态吸收光谱及荧光光谱时,以甲苯为溶剂且样品浓度介于 $1 \times 10^{-4} \text{M} \sim 1 \times 10^{-7} \text{M}$,吸收光谱的吸收度都在0.3之内,荧光光谱激发波长为吸收光谱的最强吸收峰波长。磷光测定则是将化合物溶在甲苯中,并在克尔文(kelvins,K)温度77K低温下测得。实施例1-5的荧光有机发光材料的薄膜态(film)制备是通过真空蒸镀的方式,将样品以8wt%掺杂在mCPCN(分子式如下所示),并镀在石英玻璃上,膜厚约为数十纳米,本发明实施例1-5

的荧光有机发光材料薄膜态的荧光光谱如图1所示,其中纵轴为归一化强度 (Normalized intensity) (无单位),横轴为波长。



[0112] 此外,为了能够了解分子的热稳定性,以热重分析仪测量各实施例在重量损失5%时的热裂解温度(T_d)。检测结果如表1所示,其中 λ_{abs} 为吸收峰的波长位置, λ_{Fluo} 为荧光放光峰的波长位置, λ_{Phos} 为磷光放光峰的波长位置, E_s 为由荧光光谱所计算出的单重激发态最低能阶, E_T 则是由磷光光谱所计算出的三重激发态最低能阶,而 ΔE_{ST} 则为 $E_s - E_T$,亦即单重激发态最低能阶与三重激发态最低能阶的能阶差,QY为实施例1-5的荧光有机发光材料在薄膜态下的荧光量子产率, T_d 则为热裂解温度。

[0113] 表1

[0114]

	λ_{abs} (nm)	λ_{Fluo} (nm) sol/ film	λ_{Phos} (nm) sol/ film	E_s (eV)	E_T (eV)	ΔE_{ST} (meV)	QY (%)	T_d ($^{\circ}C$)
实施例1	284, 369	488/ 490	502/ 525	2.82	2.63	190	92	291
实施例2	290, 384	504/ 487	490, 509/ 516	2.84	2.66	180	89	273
实施例3	285, 404	562/ 556	508/ 552	2.62	2.56	60	90	288
实施例4	286, 384	519/ 526	515/ 544	2.65	2.56	90	100	228
实施例5	285, 396	543/ 541	502/ 538	2.59	2.55	40	95	243

[0115] 由表1可知,实施例1-5的荧光有机发光材料都具有相当高的热裂解温度,分别为 $291^{\circ}C$ 、 $273^{\circ}C$ 、 $288^{\circ}C$ 、 $228^{\circ}C$ 以及 $243^{\circ}C$,可避免在高温蒸镀的过程中裂解。由表1和图1可知,实施例1-5的荧光有机发光材料的最大放光波长(λ_{max})的范围为约487纳米(nm)至约556纳米,所以藉由取代基X的改变可调整出光的光色。此外,由于实施例1-5以DMAC做为电子予体,藉由增强吡啶(Pyridine)拉电子能力,提高分子整体的电荷转移(charge transfer)能力,进一步使得实施例1-5的荧光有机发光材料都具有相当小的 ΔE_{ST} ,分别为190meV、

180meV、60meV、90meV以及40meV,换句话说,实施例1-5的荧光有机发光材料的单重激发态最低能阶与三重激发态最低能阶的能阶差的范围为约0电子伏特(eV)至约0.19电子伏特,因此可通过热激活化延迟荧光机制,藉由环境热能进行反向系统间跨越,将三重态激发子转化为单态激发子,进而提升荧光放光效率。因此,实施例1-5的荧光有机发光材料都具有良好的荧光量子产率,分别为92%、89%、90%、100%以及95%。

[0116] 另一方面,请参考图2与表2,图2绘示本发明的实施例1-5的荧光有机发光材料薄膜态在300k下的瞬时光谱,其中纵轴为光子计数,横轴为时间,而表2为各实施例的荧光有机发光材料的瞬时荧光比例以及延迟荧光比例,其中瞬时荧光比例和延迟荧光比例的总合为1,代表由不同路径所产生的荧光总和,瞬时荧光比例代表直接由单态激发子所产生的荧光占总荧光的比例,而延迟荧光比例则为三重态激发子进行反向系统间跨越转化为单态激发子后所产生的荧光占总荧光的比例。

[0117] 表2

[0118]

	瞬时荧光比例	延迟荧光比例
实施例1	0.93614	0.06386
实施例2	0.93814	0.06186
实施例3	0.58192	0.41808
实施例4	0.70175	0.29825
实施例5	0.63326	0.36674

[0119] 由表2以及图2可以发现,实施例1-2有些微延迟放光讯号,实施例3-5有较明显的延迟放光讯号,其中实施例3、5延迟放光的讯号较实施例4强一点,应是其 ΔE_{ST} 较小所致。由此可知,实施例1-5的荧光有机发光材料的确可通过热激活化延迟荧光机制,利用环境热能(300K)进行反向系统间跨越,进而将三重态激发子转化为单态激发子,来提升荧光放光效率。其中,因实施例3-5的荧光有机发光材料都具有较小的 ΔE_{ST} ,因此其具有较多的延迟荧光。

[0120] 请参考图3,图3绘示本发明的有机电激发光装置的剖面示意图。如图3所示,本发明另提供一种有机电激发光装置10,包括阳极A、空穴传输层H、发光层M、电子传输层E以及阴极C。空穴传输层H设置于阳极A上。发光层M设置于空穴传输层H上,其中发光层M包括式(I)~式(IX)的荧光有机发光材料,较佳包括实施例1-5的荧光有机发光材料。此外,电子传输层E设置于发光层M上。阴极C设置于电子传输层E上。但本发明不以上述结构为限,有机电激发光装置10亦可视需要更包括空穴注入层(图未示)及/或电子注入层(图未示)。于其它实施例中,阳极A、空穴传输层H、发光层M、电子传输层E以及阴极C的形成顺序也可颠倒设置。

[0121] 举例来说,有机电激发光装置10的实际元件结构详述如下。

[0122] 试验例1:ITO(60nm)/PEDOT:PSS(60nm)/TAPC(10nm)/mCP(10nm)/mCPCN:8wt%实施例1(20nm)/3TPYMB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

[0123] 试验例2:ITO(60nm)/PEDOT:PSS(60nm)/TAPC(10nm)/mCP(10nm)/mCPCN:8wt%实施例2(20nm)/3TPYMB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

[0124] 试验例3:ITO(70nm)/PEDOT:PSS(70nm)/TAPC(15nm)/mCP(10nm)/mCPCN:8wt%实

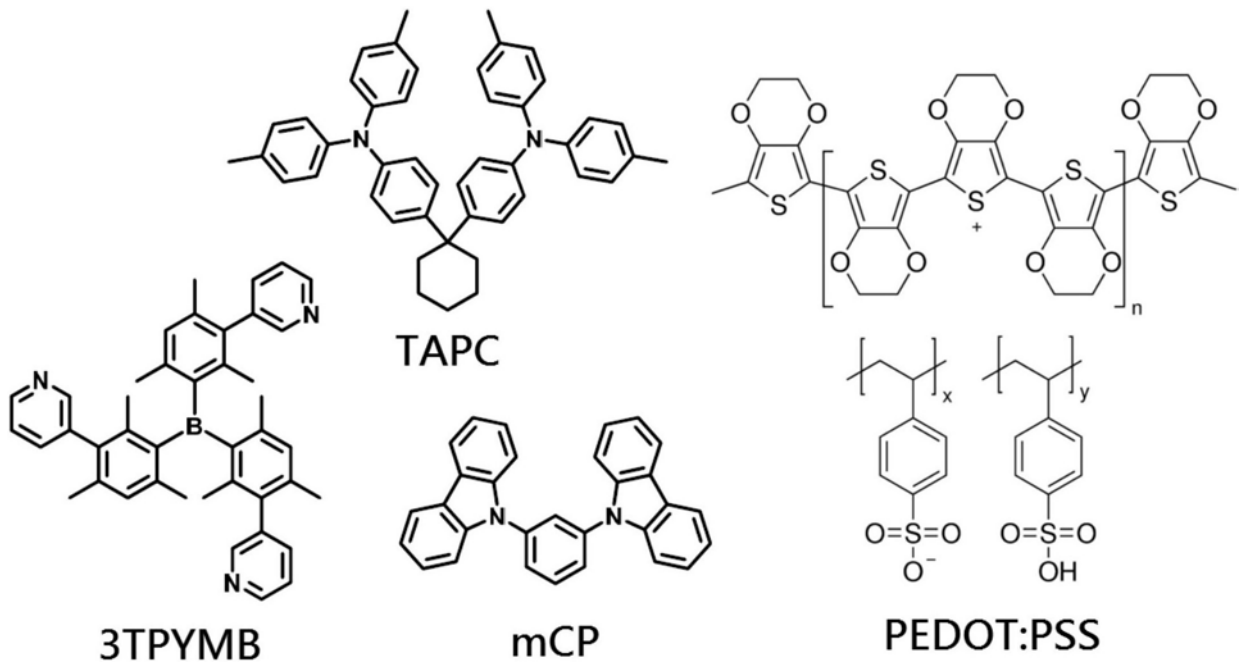
施例3 (20nm) /3TPYMB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)。

[0125] 试验例4: ITO (70nm) /PEDOT:PSS (70nm) /TAPC (10nm) /mCP (10nm) /mCPCN:8% 施例4 (20nm) /3TPYMPB (55nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)。

[0126] 试验例5: ITO (70nm) /PEDOT:PSS (70nm) /TAPC (15nm) /mCP (10nm) /mCPCN:8% 施例5 (20nm) /3TPYMPB (45nm) /LiF (0.5nm) /Al (100nm)。

[0127] 其中, 试验例1-5的发光层分别包括8wt% 施例1-5掺杂在mCPCN中, 而试验例1-5中元件各材层使用的有机材料为一般常用的材料, 其结构如下所示。

[0128]



[0129] 请参考图4以及表3, 图4绘示本发明的试验例1-5的有机电激发光装置的色坐标示意图, 其中纵轴为y, 横轴为x, 而表3为各试验例的有机电激发光装置的相关数据, 其中 V_{on} 为驱动电压, $\eta_{c,max}$ 为最大电流效率, $\eta_{p,max}$ 为最大功率效率, $\eta_{ext,max}$ 为最大外部量子产率, $L100 (cd/m^2) \eta_{ext} (%)$ 则是当试验例1-5的有机电激发光装置在亮度为 $L100 cd/m^2$ 时的最大外部量子产率, 而 $L1000 (cd/m^2) \eta_{ext} (%)$ 则为试验例1-5的有机电激发光装置在亮度为 $L1000 cd/m^2$ 时的最大外部量子产率, CIE为试验例1-5的有机电激发光装置的CIE色度坐标。

[0130] 表3

[0131]

	V_{on} (V)	$\eta_{c,max}$ (cd/A)	$\eta_{p,max}$ (lm/W)	$\eta_{ext,max}$ (%)	L100 (cd/m^2) η_{ext} (%)	L1000 (cd/m^2) η_{ext} (%)	CIE
试验例1	2.1	65.6	79.3	23.9	9.89	3.49	(0.23, 0.48)
试验例2	2.1	82.4	99.5	27.3	16.9	8.16	(0.25, 0.53)
试验例3	1.6	96.3	105.5	29.2	26.5	20.6	(0.43, 0.55)
试验例4	1.9	104.5	117.2	31.1	24.0	13.1	(0.30, 0.55)
试验例5	1.9	103.7	116	30.6	26.8	20.2	(0.29, 0.59)

[0132] 由表3以及图4可以发现,在掺杂8wt%的实施例1时,驱动电压2.1V,最大外部量子效率可达23.9%,最大电流效率可达65.6%,CIE色度坐标(0.23,0.48)。在掺杂8wt%的实施例2时,驱动电压2.1V,最大外部量子效率可达27.3%,最大电流效率可达82.4%,CIE色度坐标(0.25,0.53)。在掺杂8wt%的实施例3时,驱动电压1.6V,最大外部量子效率可达29.2%,最大电流效率可达96.3%,CIE色度坐标(0.43,0.55)。在掺杂8wt%的实施例4时,驱动电压1.9V,最大外部量子效率可达31.1%,最大电流效率可达104.5%,CIE色度坐标(0.30,0.55)。在掺杂8wt%的实施例5时,驱动电压1.9V,最大外部量子效率可达30.6%,最大电流效率可达103.7%,CIE色度坐标(0.29,0.59)。

[0133] 由上述可知,试验例1-5的有机电激发光装置的最大外部量子效率范围为约23.9%至约31.1%,相较于现有技术以荧光材料或磷光材料为发光层的有机电激发光装置而言,明显具有优异的外部量子效率,且由于试验例1-5的有机电激发光装置的发光层M中分别具有实施例1-5的荧光有机发光材料,其具有良好的荧光效率以及稳定性,因此可使试验例1-5的有机电激发光装置的发光效率以及使用寿命皆能达到实用化的需求。

[0134] 综上所述,本发明的荧光有机发光材料可有效缩小 ΔE_{ST} ,因此可通过热激活化延迟荧光机制,藉由环境热能进行反向系统间跨越,进而提升荧光放光效率,并经由取代基的改变来调整出光的光色。此外,本发明的有机电激发光装置的发光层系使用本发明的荧光有机发光材料,因其发光层的荧光效率高且稳定性好,故本发明的有机电激发光装置的发光效率以及使用寿命皆能达到实用化的需求。

[0135] 当然,本发明还可有其它多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

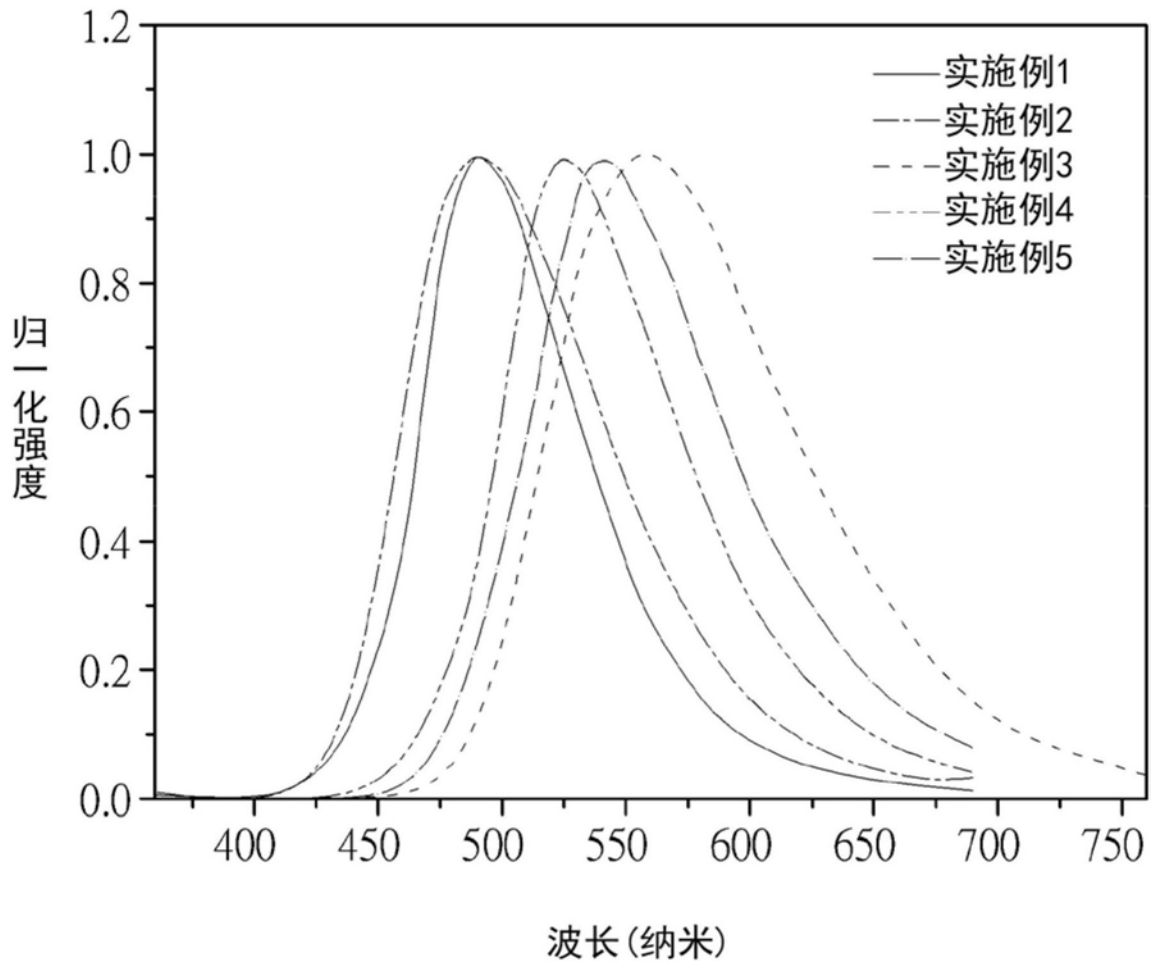


图1

光子计数

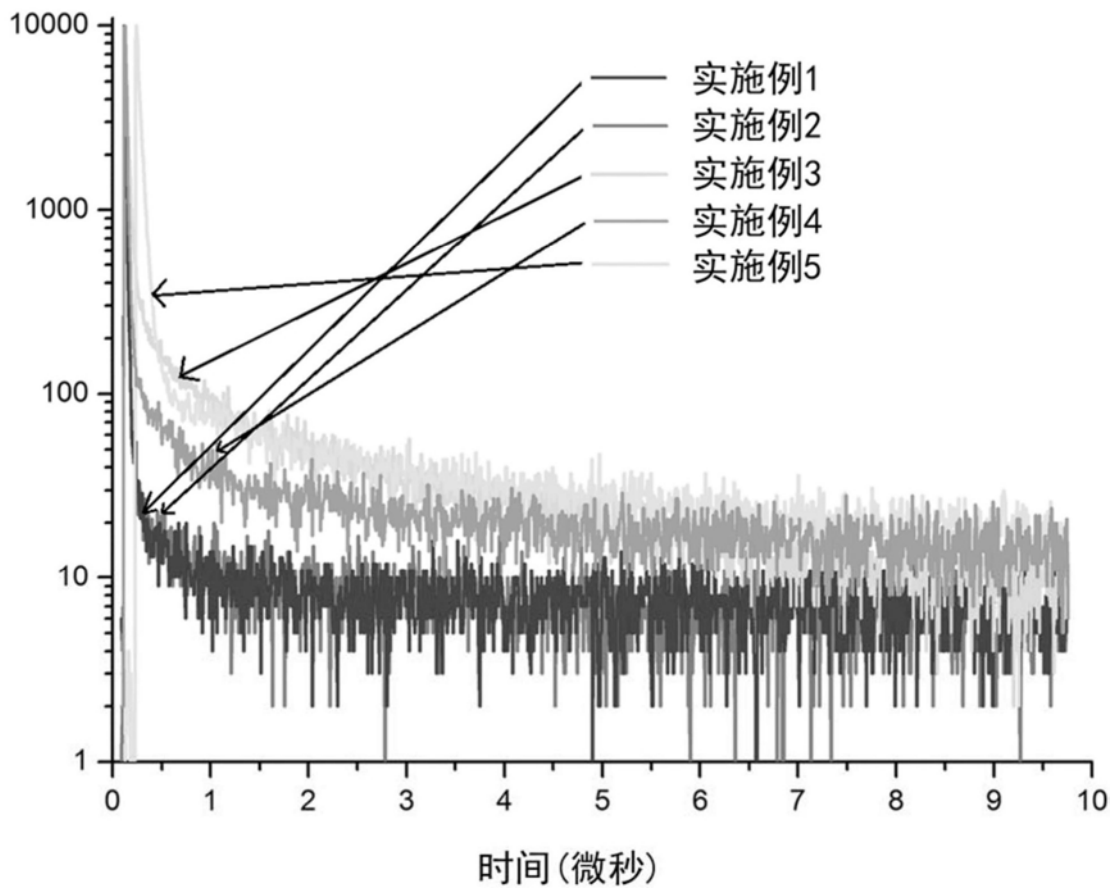


图2

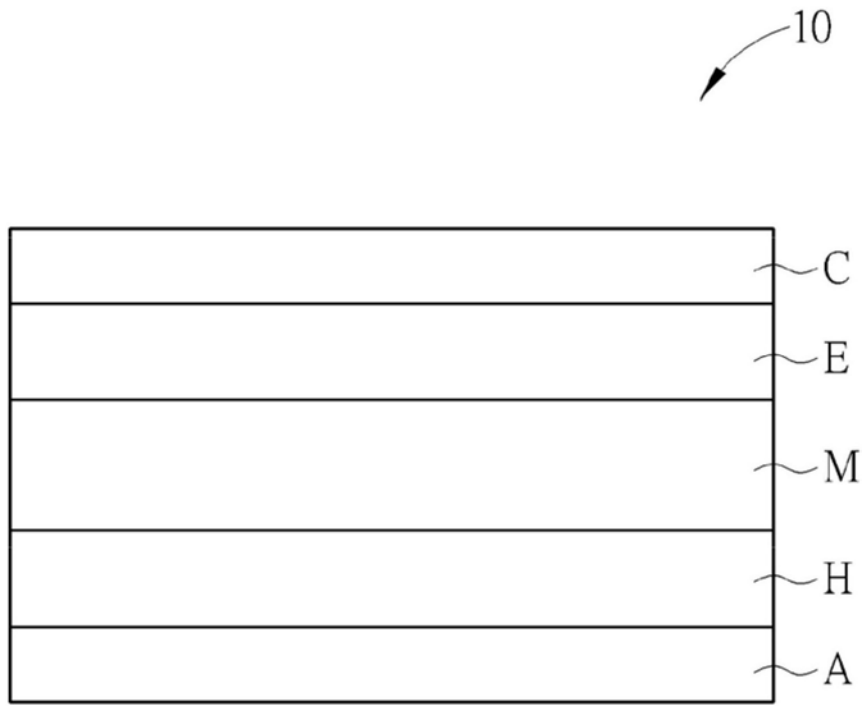


图3

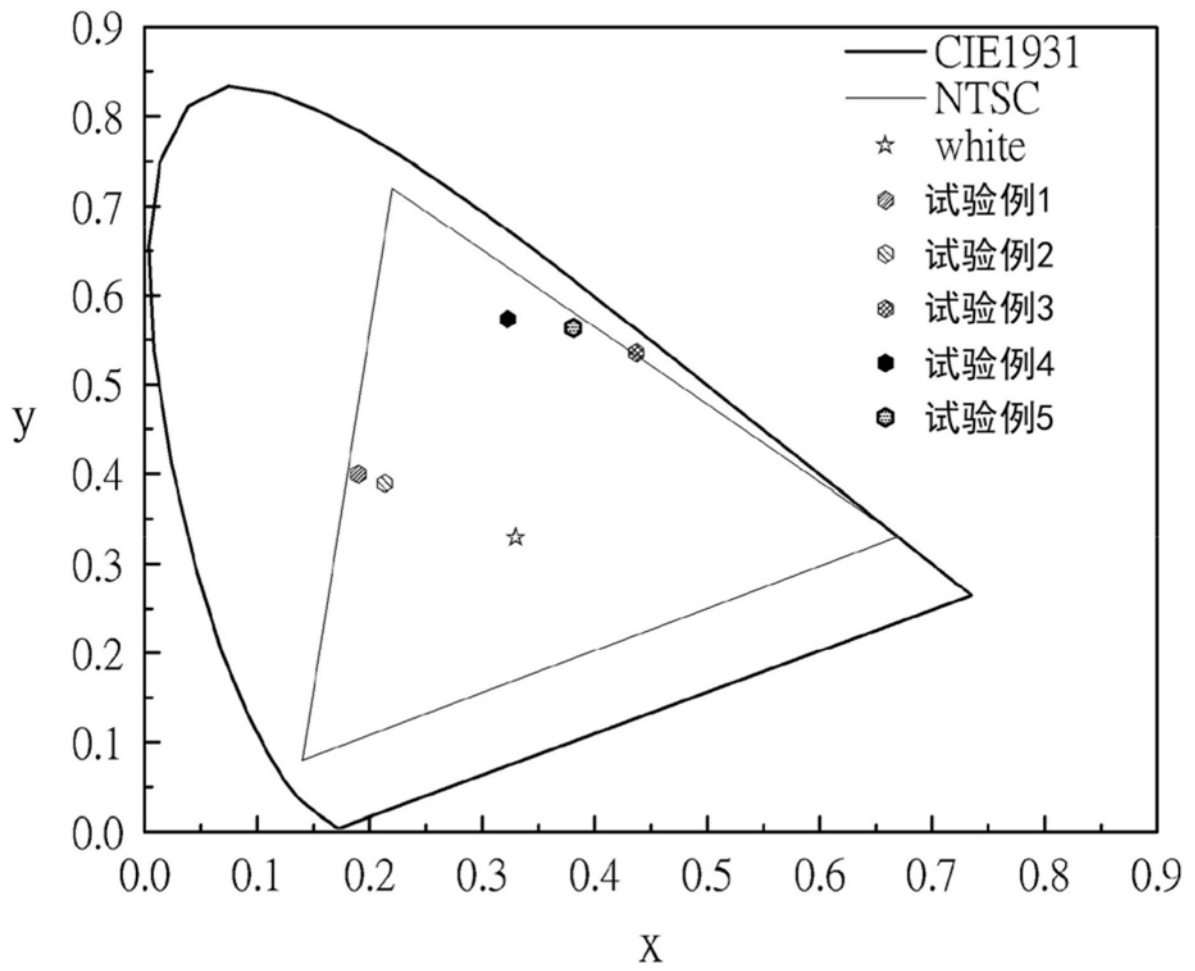


图4

专利名称(译)	荧光有机发光材料及有机电激发光装置		
公开(公告)号	CN105602552B	公开(公告)日	2018-09-07
申请号	CN201610107847.9	申请日	2016-02-26
[标]申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
[标]发明人	胡宏杰 陈重嘉 李孟庭 何昱仪 李书玮 汪根懋 潘冠忠 徐宜君 蔡维隆 吴忠帜		
发明人	胡宏杰 陈重嘉 李孟庭 何昱仪 李书玮 汪根懋 潘冠忠 徐宜君 蔡维隆 吴忠帜		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/10 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/5012 C07D401/10 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0072		
优先权	104141714 2015-12-11 TW		
其他公开文献	CN105602552A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种荧光有机发光材料以及有机电激发光装置，荧光有机发光材料的分子式为(Ar)-(Ph)-(X)，其中Ar为,Ph包括至少一苯环，以及X为一六元芳香环，且至少一个氮原子位于六元芳香环上。此荧光有机发光材料可应用于有机电激发光装置的发光层中。

