



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108269948 B

(45)授权公告日 2019.08.16

(21)申请号 201611264161.7

H01L 51/50(2006.01)

(22)申请日 2016.12.30

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108269948 A

CN 106206958 A, 2016.12.07,

CN 106170476 A, 2016.11.30,

US 2016028025 A1, 2016.01.28,

WO 2016202251 A1, 2016.12.22,

CN 105503766 A, 2016.04.20,

(43)申请公布日 2018.07.10

(73)专利权人 昆山国显光电有限公司

地址 215300 江苏省苏州市昆山市开发区

龙腾路1号4幢

专利权人 清华大学

审查员 杨芳

(72)发明人 段炼 张东东 邱勇 赵菲 刘嵩

(74)专利代理机构 北京国昊天诚知识产权代理

有限公司 11315

代理人 许志勇

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

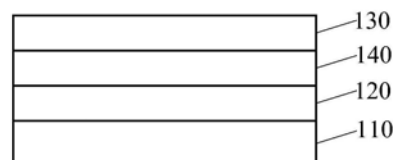
权利要求书6页 说明书27页 附图2页

(54)发明名称

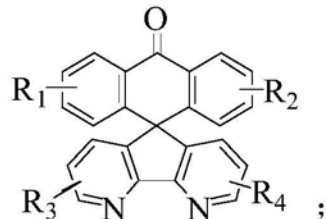
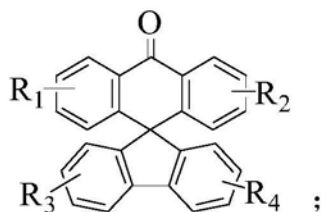
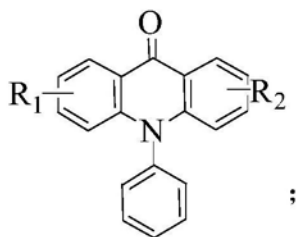
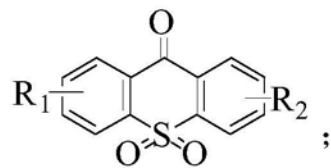
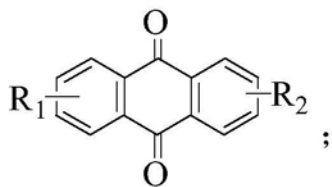
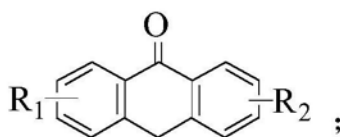
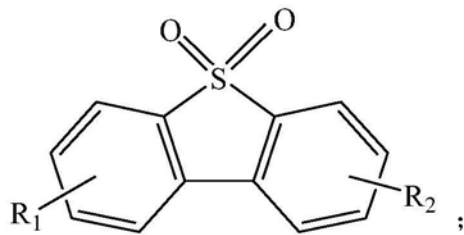
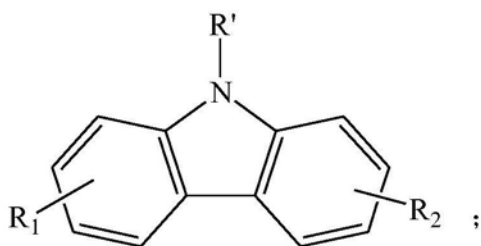
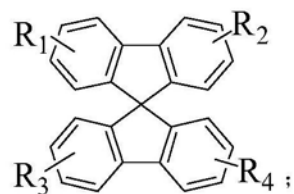
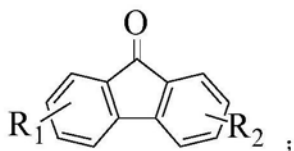
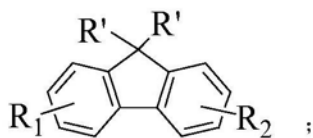
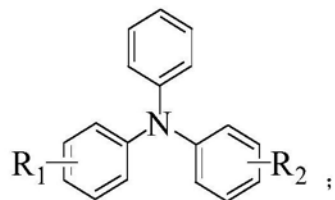
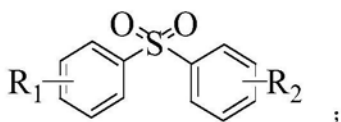
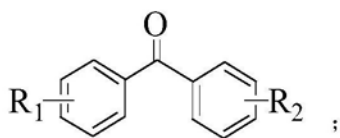
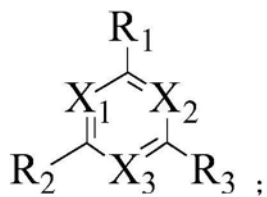
一种有机电致发光器件及其有机发光层的主体材料

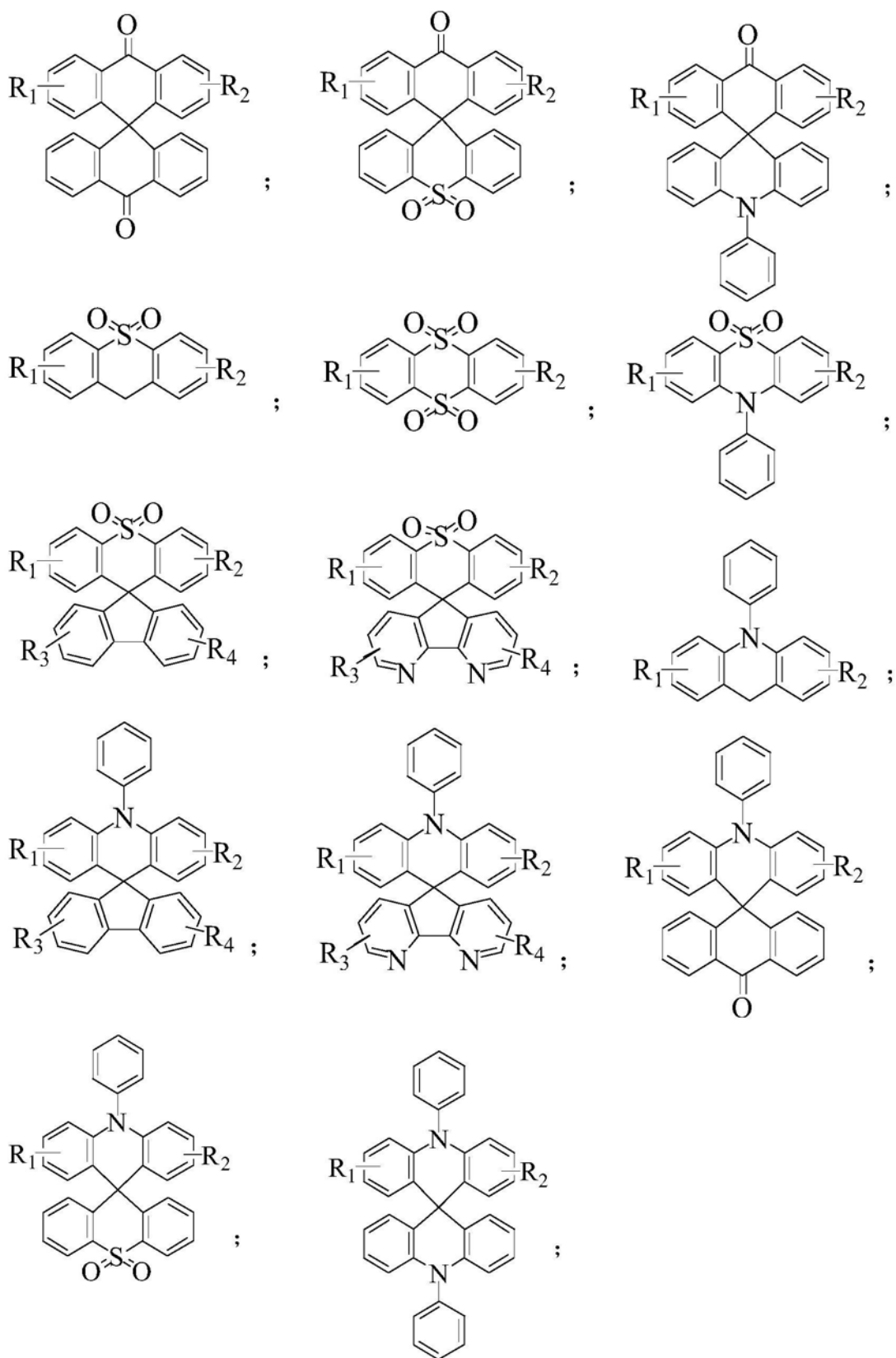
(57)摘要

本申请公开了一种有机电致发光器件及其有机发光层的主体材料。该主体材料中的分子中包括大空间位阻基团R'。通过该大空间位阻基团R'增大主体材料分子和掺杂材料分子之间的距离,增大激子间的距离,抑制三线态-极化子猝灭(TPA),减少了发光层界面电荷堆积,抑制了器件的效率滚降(Roll-off)现象出现。



1. 一种有机电致发光器件有机发光层的主体材料, 其特征在于, 所述主体材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成:





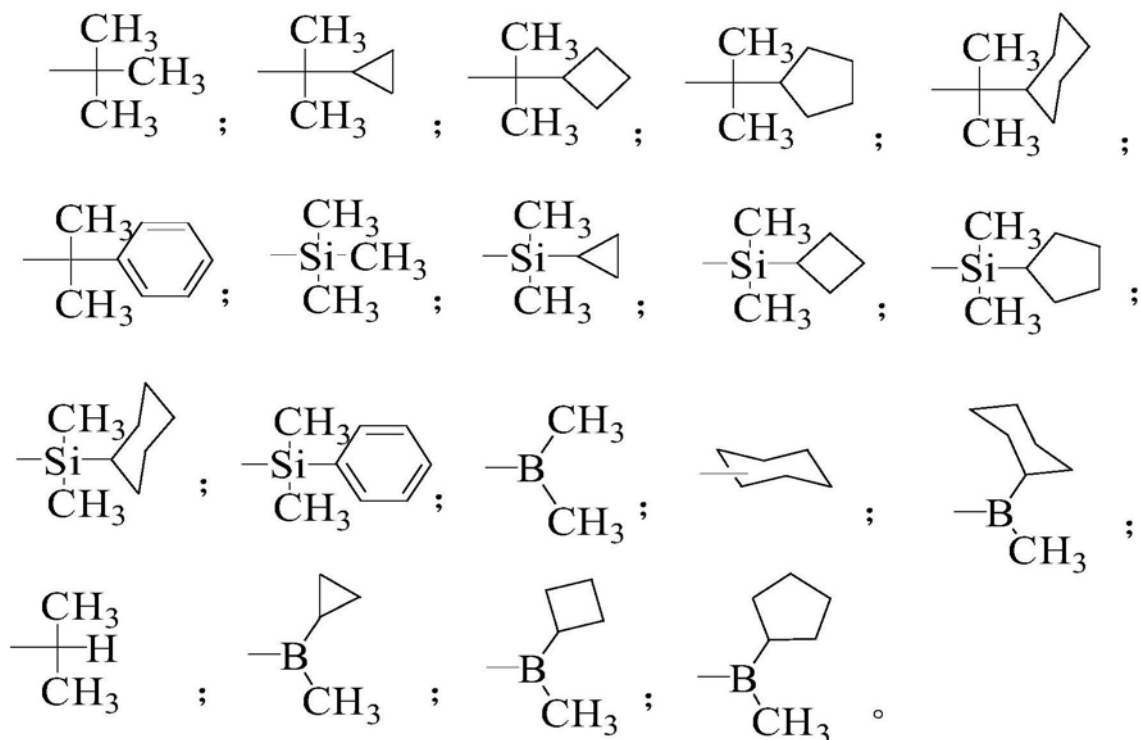
其中：

结构式中的 $X_1 \sim X_3$ 分别独立的为CH或N；

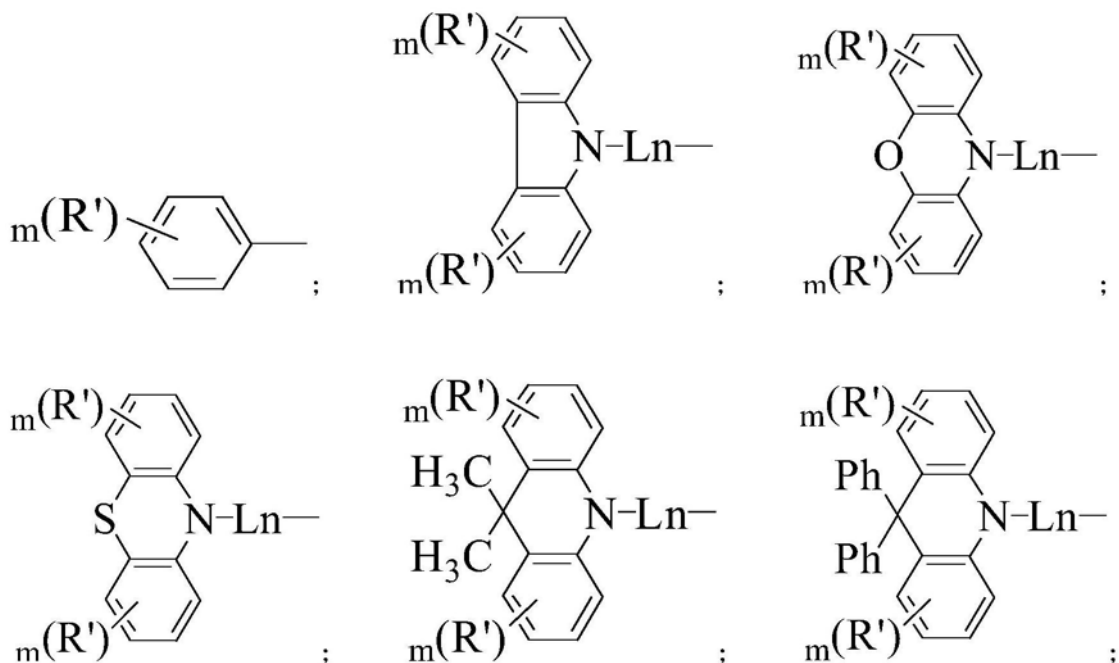
结构式中的基团 $R_1 \sim R_4$ 分别独立的为氰基或者为芳香族取代基，并且同一结构式中至少有一个含大空间位阻基团 R' 的芳香族取代基，每摩尔的所述主体材料所含有的大空间位

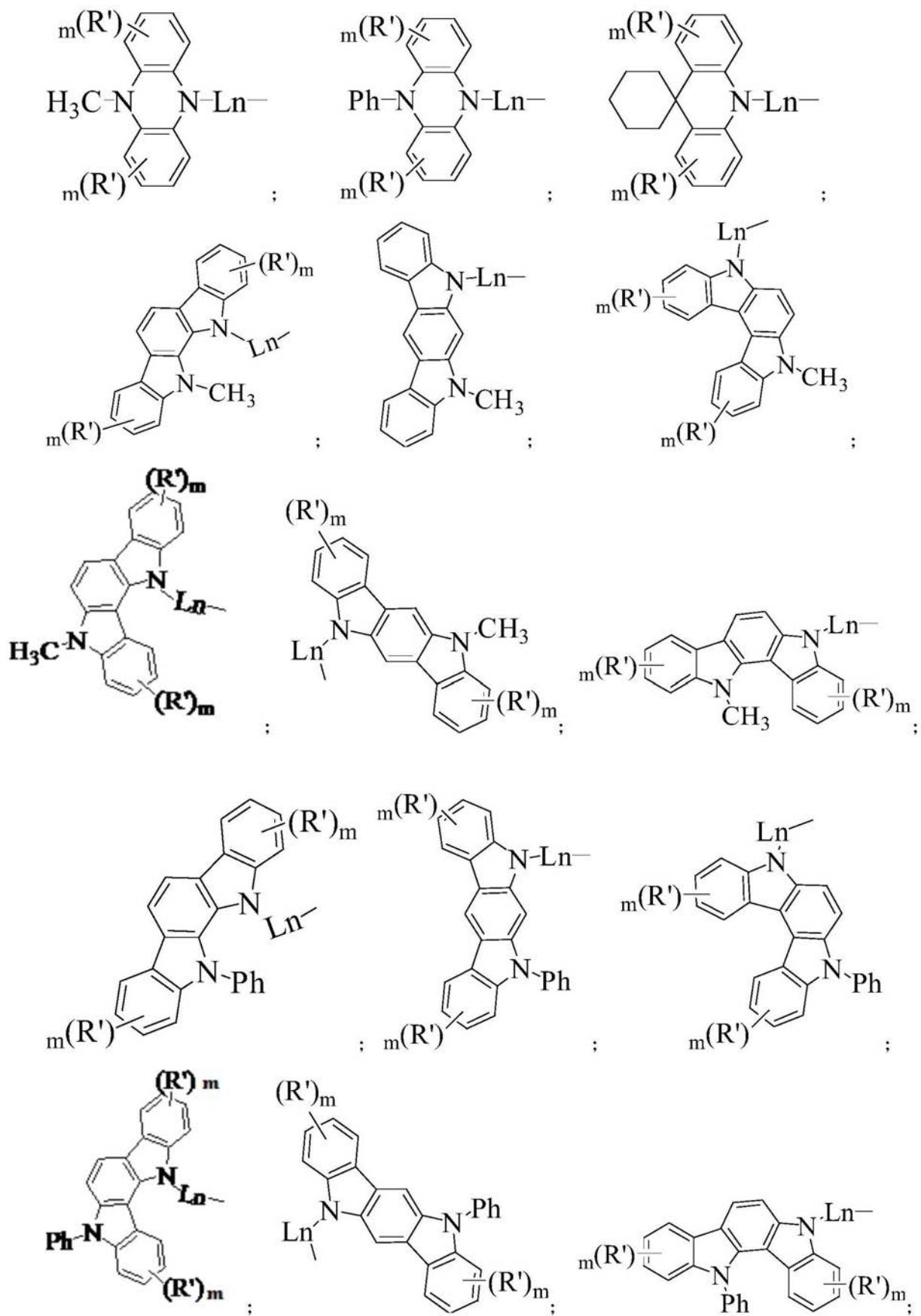
阻基团R'的物质的量的取值范围为大于等于1摩尔小于等于6摩尔；

大空间位阻基团R'选自如下任意一种基团：



2. 如权利要求1所述的主体材料,其特征在于,所述芳香族取代基,具体为如下任意一种基团:





在每一个基团中L独立的为亚苯基、亚萘基、亚蒽基或间位亚联苯基；

在每一个基团中n为0或1；

在每一个基团中m为0或1；

相应的，含大空间位阻基团R'的芳香族取代基，具体为：所述芳香族取代基中至少一个m为1。

3. 一种有机电致发光器件，其特征在于，包括：至少一个有机发光层，所述有机发光层中包括如权利要求1~2任意一项所述的主体材料。

4. 如权利要求3所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述有机发光层中还包括磷光掺杂材料。

5. 如权利要求4所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述磷光掺杂材料具体为如下任意一种：

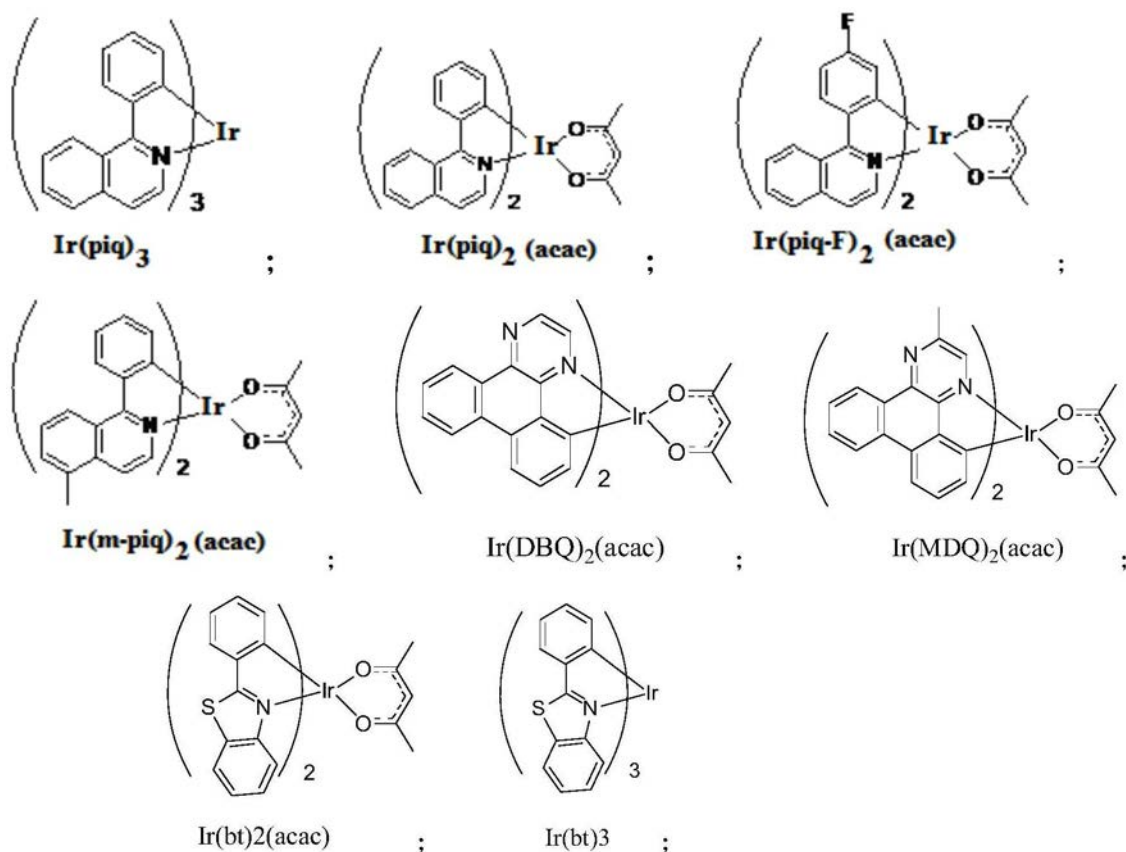
红色磷光掺杂材料；

蓝色磷光掺杂材料；

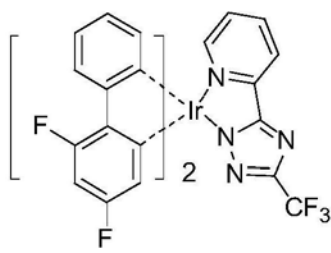
绿色磷光掺杂材料。

6. 如权利要求5所述的有机电致发光器件，其特征在于，

所述红色磷光掺杂材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成：

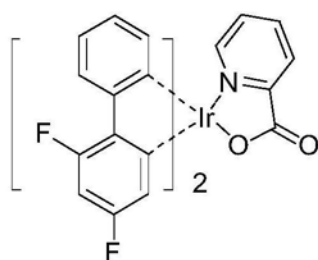


所述蓝色磷光掺杂材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成：



Ir(taz)

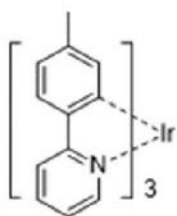
;



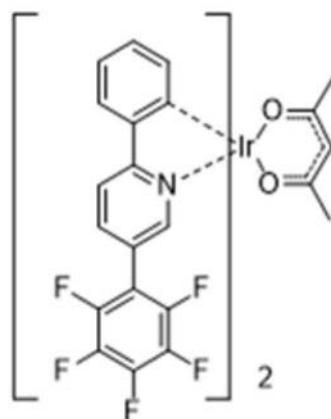
Ir(pic)

;

所述绿色磷光掺杂材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成:

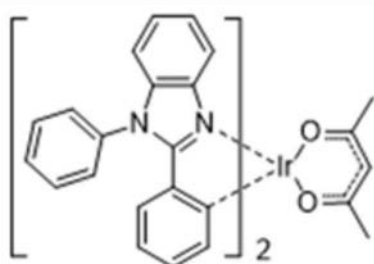
Ir(mppy)₃

;

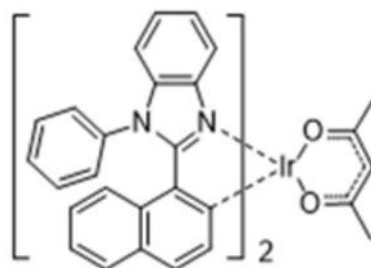


p-PF-py

;

Ir(pbi)₂(acac)

;

Ir(nbi)₂(acac)

。

7. 如权利要求4所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述磷光掺杂材料的掺杂浓度的取值范围0.5wt%~10wt%。

8. 如权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、所述有机发光层、电子传输层、绝缘缓冲层以及阴极。

9. 如权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件包括三个有机发光层。

一种有机电致发光器件及其有机发光层的主体材料

技术领域

[0001] 本申请涉及发光显示技术领域,尤其涉及一种有机电致发光器件及其有机发光层的主体材料。

背景技术

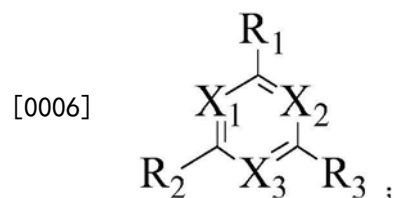
[0002] 有机电致发光器件(OrganicLightEmittingDisplay,OLED)与液晶显示器(Liquid Crystal Display,LCD)相比,由于是自发光,不需要像液晶显示器一样需要额外增加背光源,使得OLED在结构上更加灵活,通常能够设计出大尺寸并且薄而轻显示器件,因此有机电致发光器件受到了越来越多的关注。

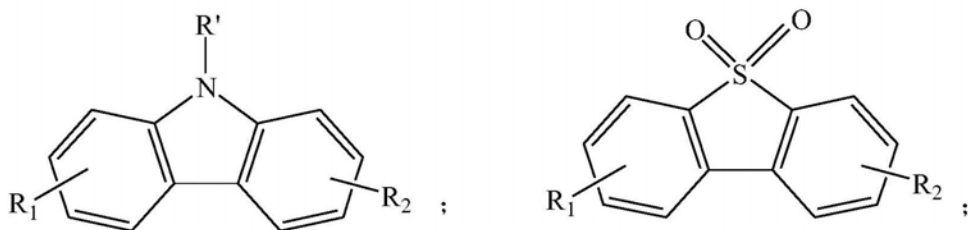
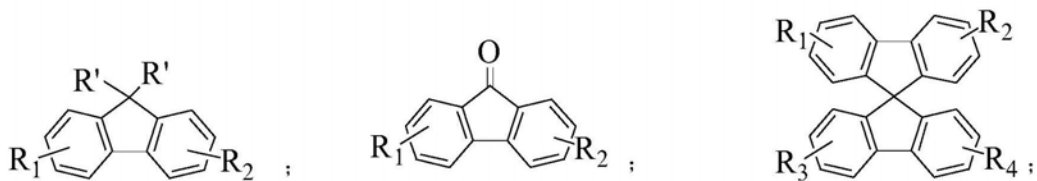
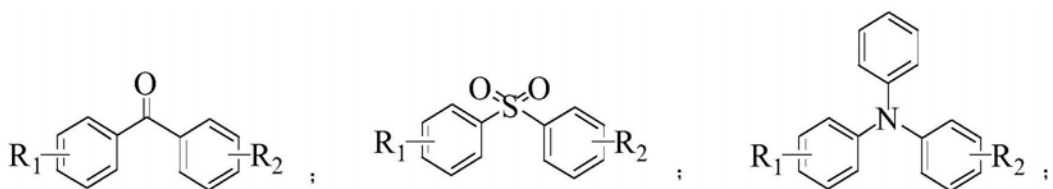
[0003] 但是,目前的有机电致发光器件中,由于有机发光层电荷堆积等原因,通常会出现效率滚降(Roll-off)的问题,因此如何抑制有机电致发光器件中的效率滚降是本申请实施例所要解决的问题。

发明内容

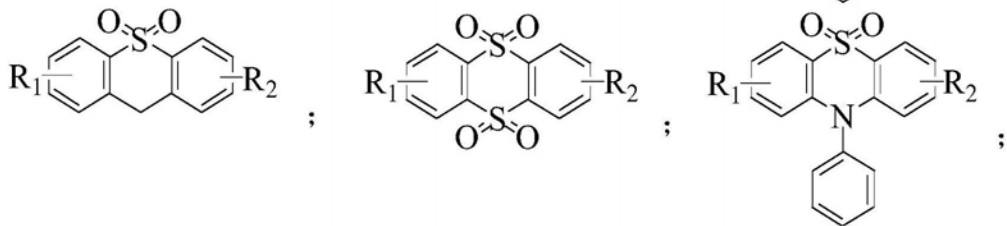
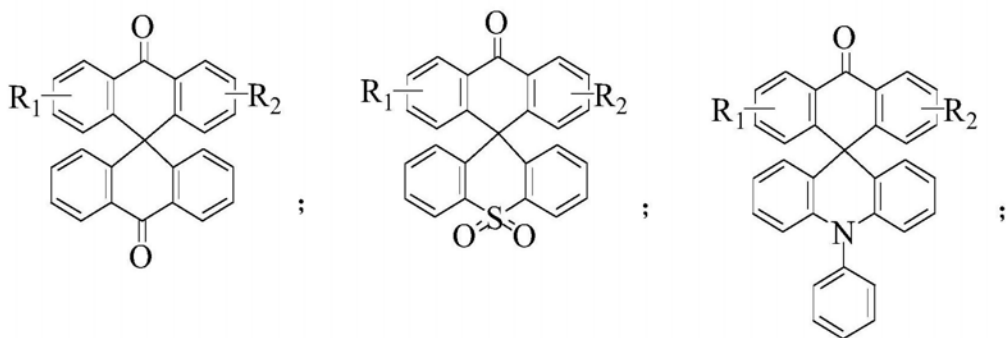
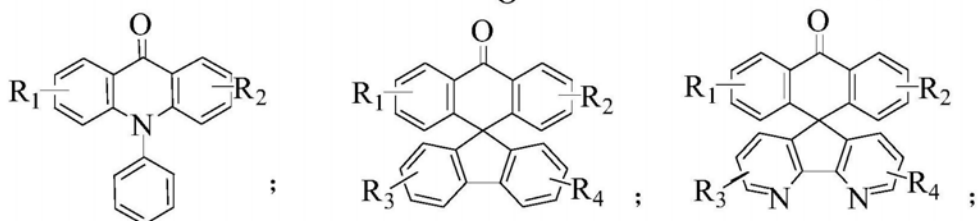
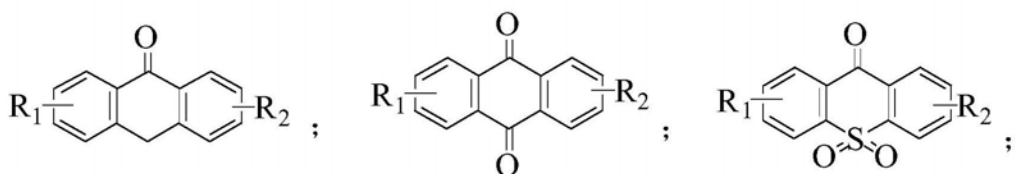
[0004] 本申请实施例提供一种有机电致发光器件及其有机发光层的主体材料,能够用于解决现有技术中的问题。

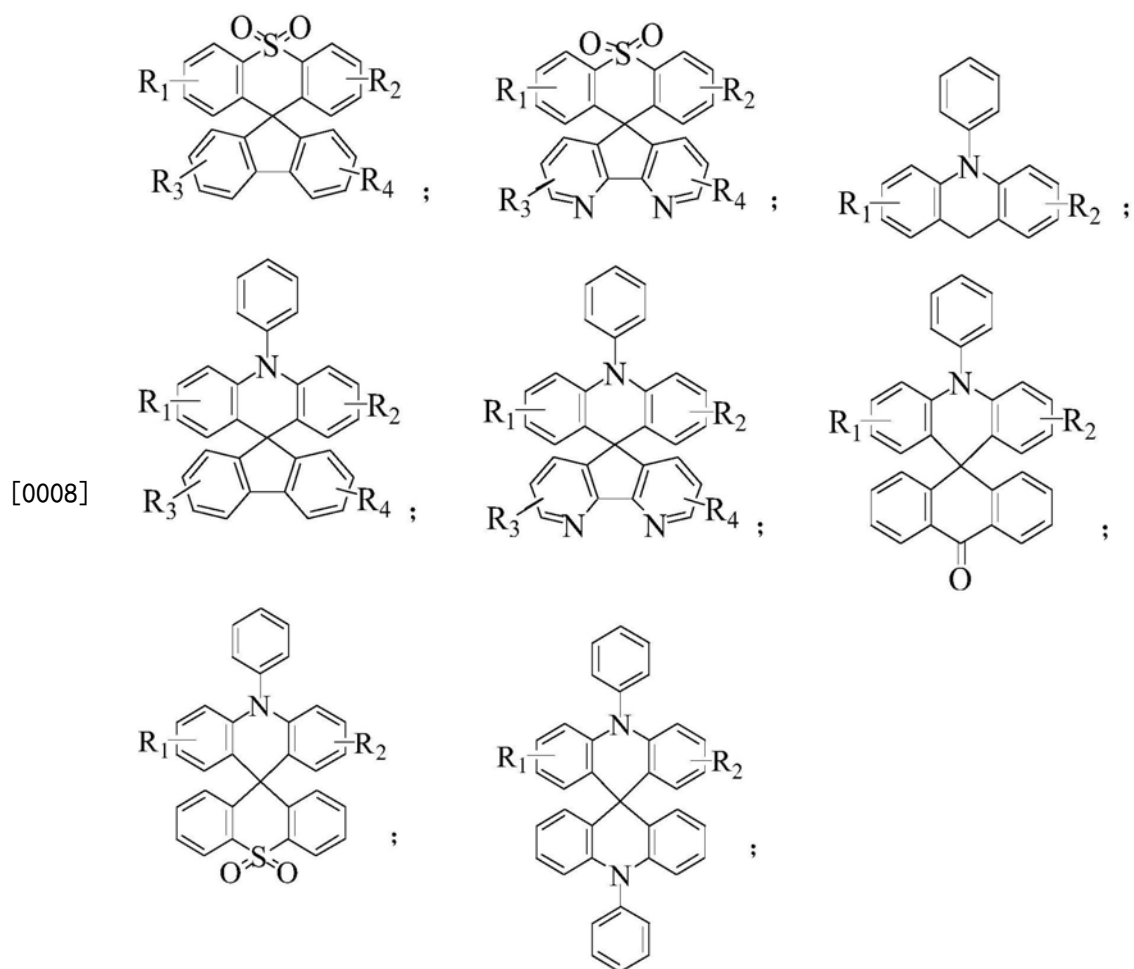
[0005] 本申请实施例提供了一种有机电致发光器件有机发光层的主体材料,所述主体材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成:





[0007]



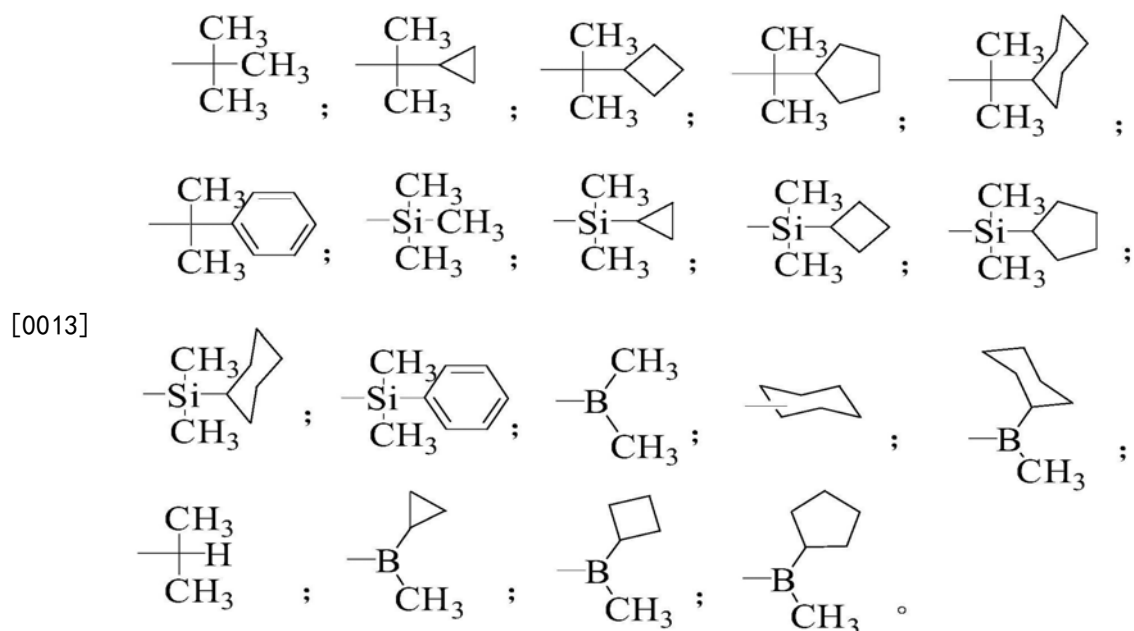


[0009] 其中：

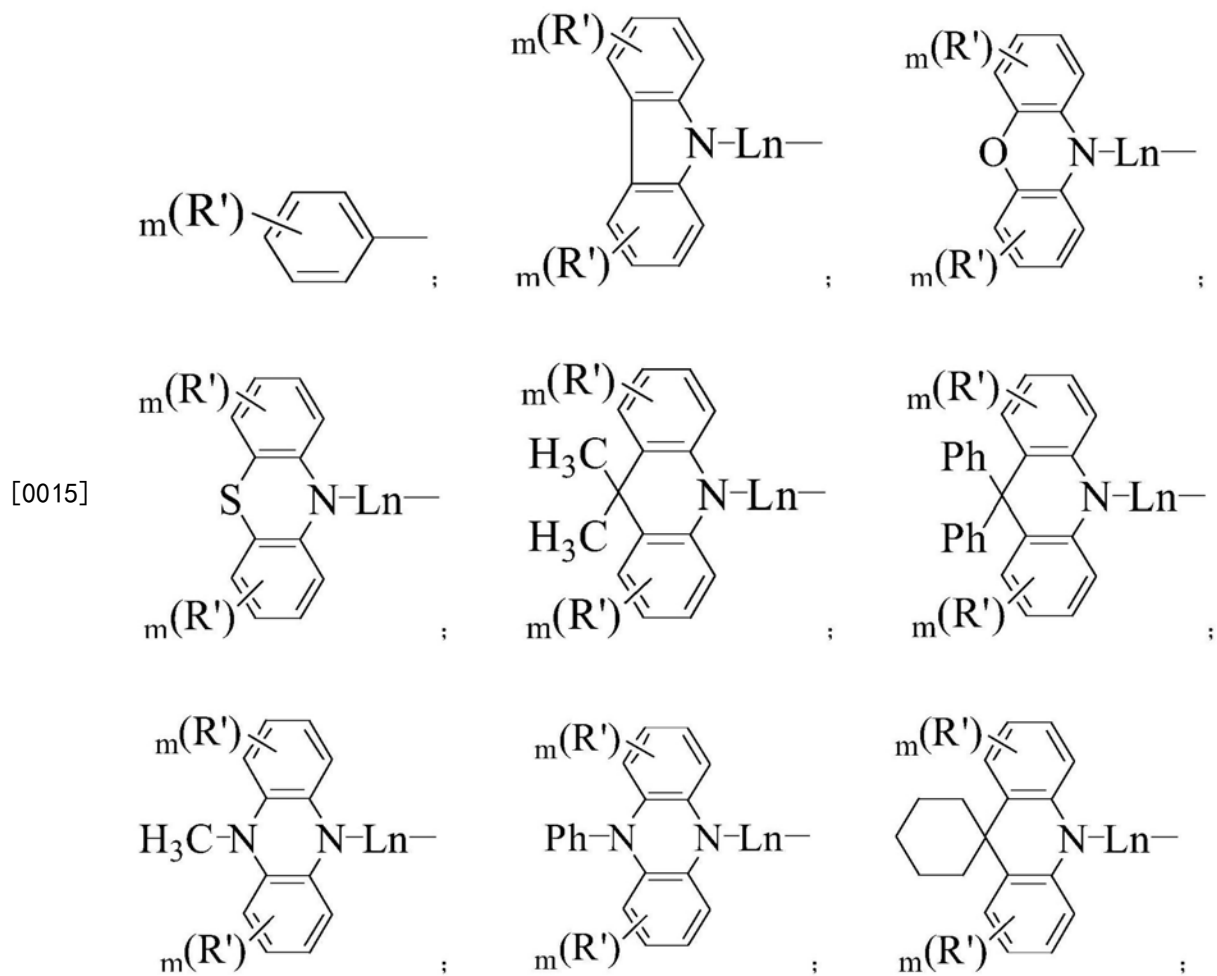
[0010] 结构式中的 $X_1 \sim X_3$ 分别独立的为CH或N；

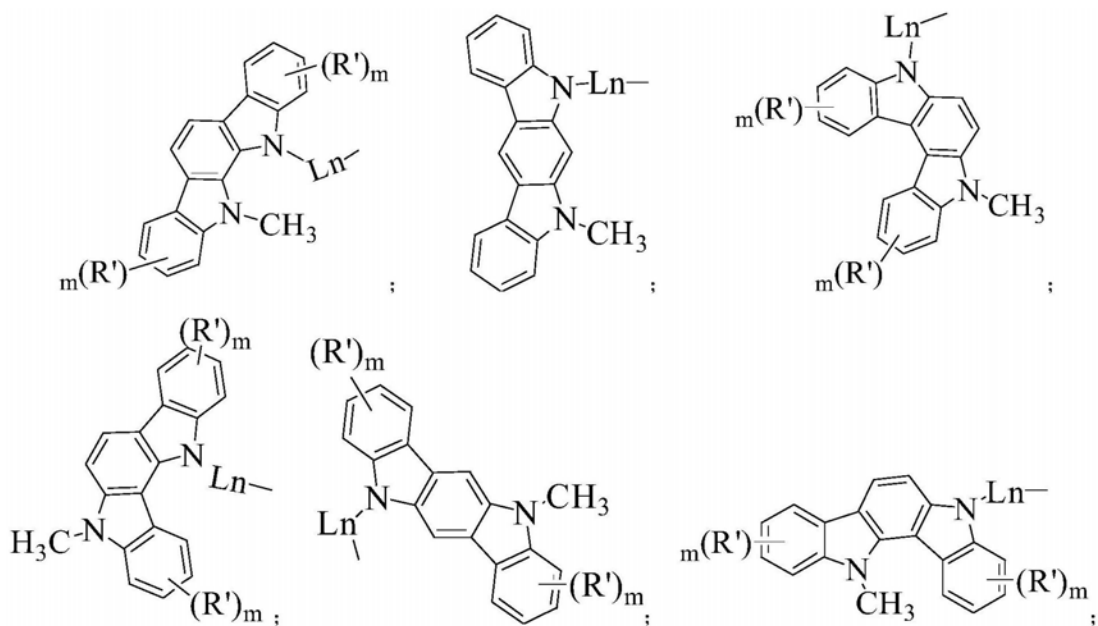
[0011] 结构式中的基团 $R_1 \sim R_4$ 分别独立的为氰基或者为芳香族取代基，并且同一结构式中至少有一个含大空间位阻基团 R' 的芳香族取代基；

[0012] 大空间位阻基团 R' 选自如下任意一种基团：

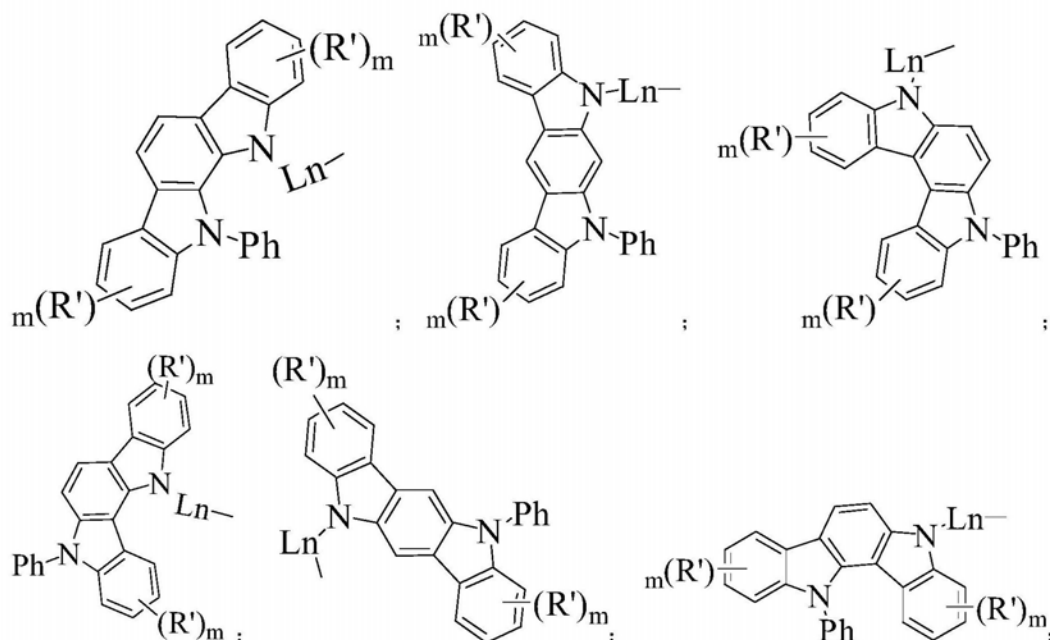


[0014] 优选地,所述芳香族取代基,具体为如下任意一种基团:





[0016]



[0017] 其中：

[0018] Ph为苯基；

[0019] 在每一个基团中L独立的为亚苯基、亚萘基、亚蒽基或间位亚联苯基；

[0020] 在每一个基团中n为0或1；

[0021] 在每一个基团中m为0或1；

[0022] 相应的，含大空间位阻基团 R' 的芳香族取代基，具体为：所述芳香族取代基中至少一个m为1。[0023] 优选地，每摩尔的所述主体材料所含有的大空间位阻基团 R' 的物质的量的取值范围为大于等于1摩尔小于等于6摩尔。

[0024] 本申请实施例还提供了一种有机电致发光器件，包括：至少一个有机发光层，所述有机发光层中包括如权利要求1~3任意一项所述的主体材料。

[0025] 优选地,所述有机发光层中还包括磷光掺杂材料。

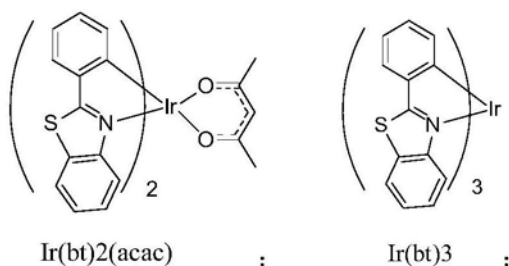
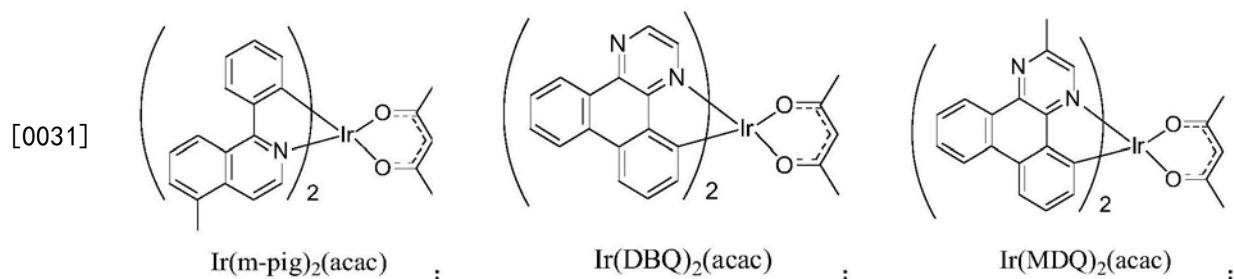
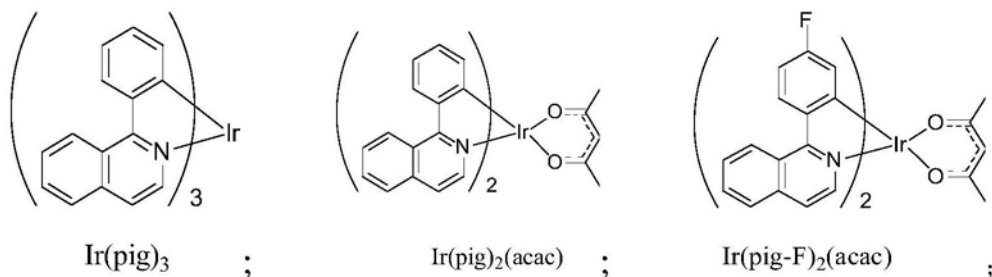
[0026] 优选地,所述磷光掺杂材料具体为如下任意一种:

[0027] 红色磷光掺杂材料;

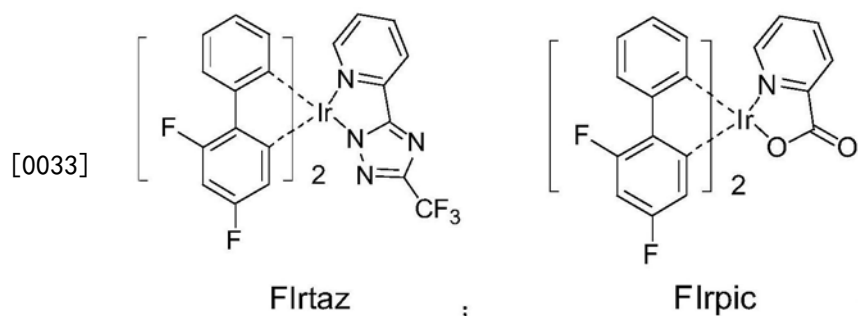
[0028] 蓝色磷光掺杂材料;

[0029] 绿色磷光掺杂材料。

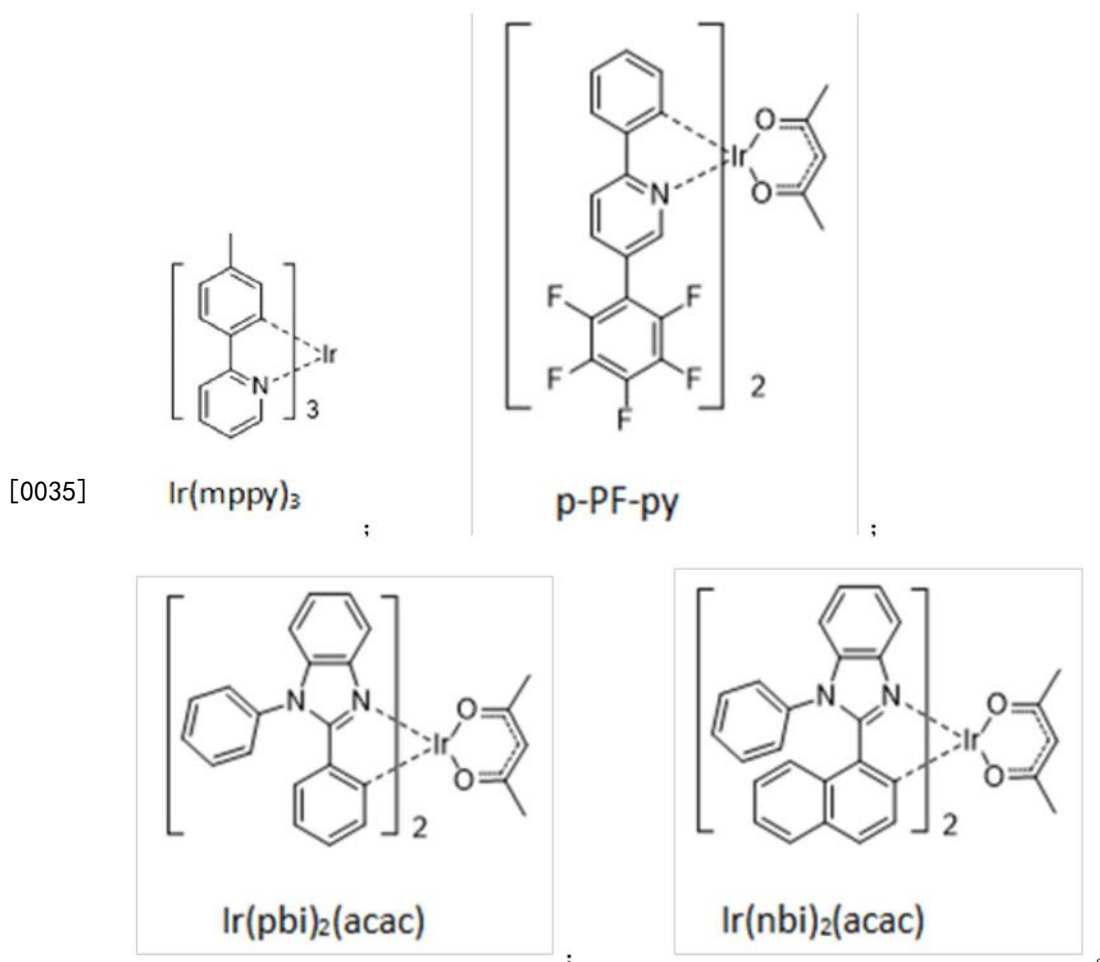
[0030] 优选地,所述红色磷光掺杂材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成:



[0032] 所述蓝色磷光掺杂材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成:



[0034] 所述绿色磷光掺杂材料由如下任意一种或一种以上的结构式所示的化合物构成:



[0036] 优选地,所述磷光掺杂材料的掺杂浓度的取值范围0.5wt%~10wt%。

[0037] 优选地,所述有机电致发光器件依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、所述有机发光层、电子传输层、绝缘缓冲层以及阴极。

[0038] 优选地,所述有机电致发光器件包括三个有机发光层。

[0039] 本申请实施例采用的上述至少一个技术方案能够达到以下有益效果:

[0040] 采用本申请实施例所提供的有机电致发光器件有机发光层的主体材料,该主体材料分子中由于具有大空间位阻基团 R' ,通过该大空间位阻基团 R' 增大了主体材料分子和磷光掺杂材料分子之间的距离,相应的增大了激子间的距离,抑制了三线态-极化子猝灭(TPA),从而能够减少有机发光层界面电荷堆积,抑制有机电致发光器件的效率滚降(Roll-off),解决了现有技术中的问题。

附图说明

[0041] 此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解,构成本申请的一部分,本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请,并不构成对本申请的不当限定。在附图中:

[0042] 图1为本申请实施例提供的有机电致发光器件的结构示意图;

[0043] 图2为本申请实施例提供的显示器件的有机发光层发光过程中,能量转移示意图;

[0044] 图3为本申请实施例提供的OLED器件的电流效率滚降测试图;

[0045] 图4为本申请实施例提供的又一OLED器件的电流效率滚降测试图。。

具体实施方式

[0046] 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请具体实施例及相应的附图对本申请技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例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，本领域普通技术人员在没有做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。

[0047] 以下结合附图，详细说明本申请各实施例提供的技术方案。

[0048] 如图1所示为，本申请实施例所提供的有机电致发光器件100 (以下简称为，OLED器件100) 的结构示意图。该OLED器件100，可以包括：阳极120、阴极130以及有机发光层140，该OLED器件100还可以包括衬底110。

[0049] 其中，衬底110的主要作用是，为其它部分提供沉积的载体。在实际应用中，当该有机电致发光器件100被设计为顶发光时，衬底110可以为透明衬底，也可以为非透明衬底，当该有机电致发光器件100被设计为底发光时，衬底110通常为透明衬底。

[0050] 阳极120形成于衬底110上，即阳极120位于衬底110的上表面上。阳极120可以采用透明的导电金属氧化物或有机导电聚合物制成，其中无机材料可以采用氧化铟锡 (ITO)、IZO、IGZO、ZnO、AZO (Al:ZnO) 等，。

[0051] 阴极130一般可以采用镍、金、铂、锂、镁、钙、锶、钡等功函数较低的金属、亦或金属化合物或与抗腐蚀金属铝或银的合金制成，。

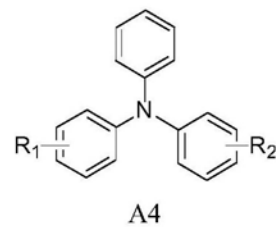
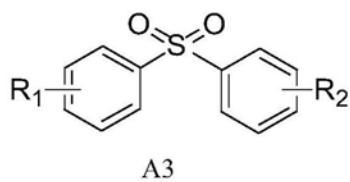
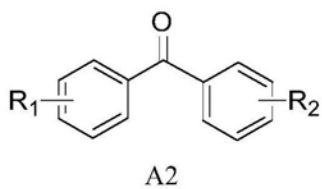
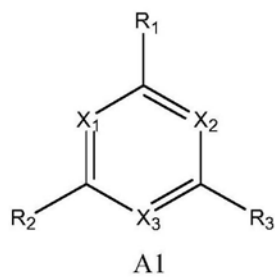
[0052] 有机发光层140位于阳极120与阴极电极130之间，能够作为有机电致发光器件100的发光区域，也就是说，在该层中产生光子。具体地，有机发光层可以是红光发光层、绿光发光层、或蓝光发光层等。在实际应用中，该OLED器件100可以包括一个或者多个有机发光层。当为多个有机发光层时，可以通过这些有机发光层所发出的不同颜色的光，来控制所要显示出的颜色。比如，该OLED器件100中包括三个有机发光层，分别为第一有机发光层，用来发出蓝色，第二有机发光层，用来发出红色以及第三有机发光层，用来发出绿色，通过这三个有机发光层分别发出的光来控制该OLED器件100所显示的颜色，并且对于这些有机发光层的排列顺序，通常可以根据实际需要进行调整；当然，该OLED器件100中也可以包括四个有机发光层，在上述的三个有机发光层的基础上，增加发出白光的有机发光层，用来调控现实的亮度；在实际应用中，可以根据实际需要来调整有机发光层的数量。

[0053] 此外，在实际应用中，该OLED器件100通常还可以包括空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、以及绝缘缓冲层等其他部件。此时，从衬底到阴极的方向，该OLED器件可以依次包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、绝缘缓冲层、阴极等。

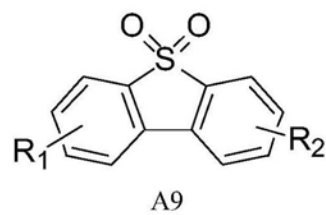
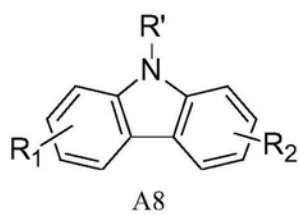
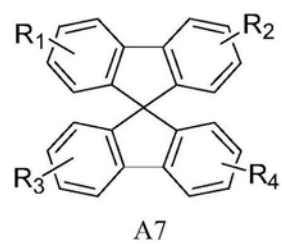
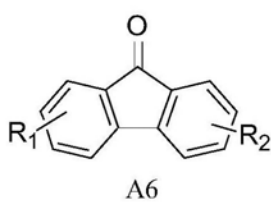
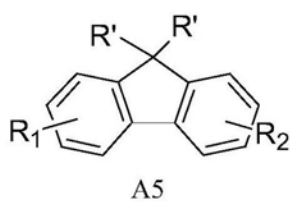
[0054] 上述OLED器件100，由于采用本发明所提供的一个或多个有机发光层，该有机发光层中包含有本申请实施例所提供的主体材料，故而一方面可以增加该OLED器件100的使用寿命，另一方面可以降低掺杂材料的浓度，从而降低成本，还可以有效提高能量效率。

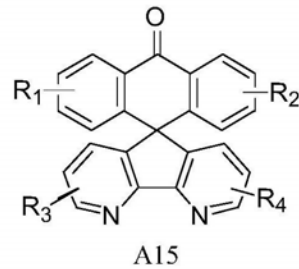
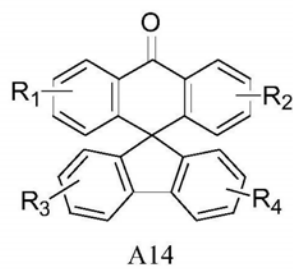
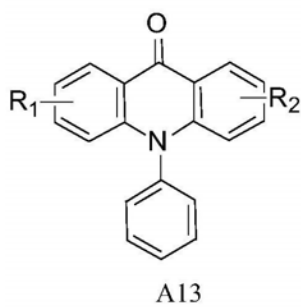
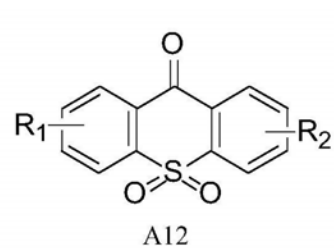
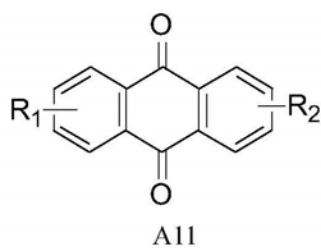
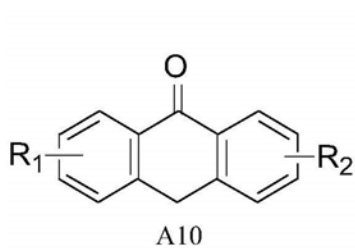
[0055] 下面可以对本发明所提供的一个或多个有机发光层，以及该有机发光层中所包含的本申请实施例所提供的主体材料进行具体说明。

[0056] 该主体材料可以是如下结构式 (A1~A29) 中任意的一种结构式所示的化合物，该主体材料也可以由如下结构式中任意的多种 (包括两种或两种以上) 结构式的化合物构成，也即该主体材料可以由如下任意一种或一种以上的结构式的化合物构成：

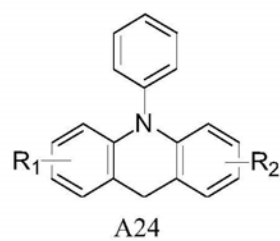
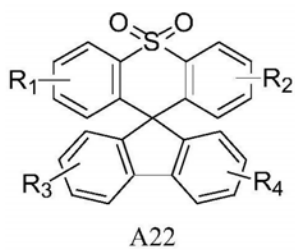
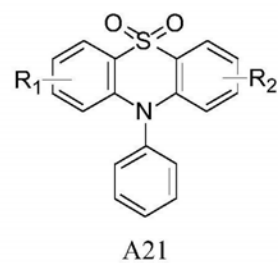
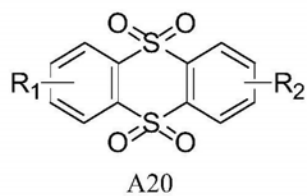
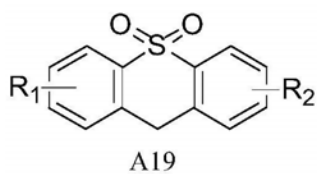
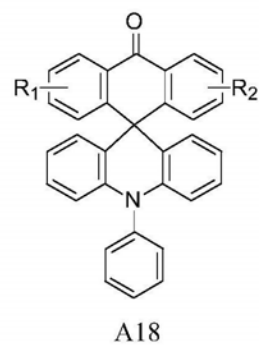
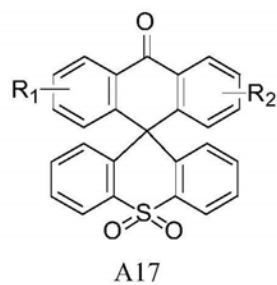
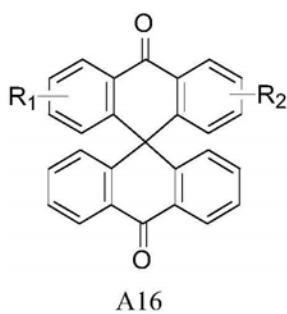


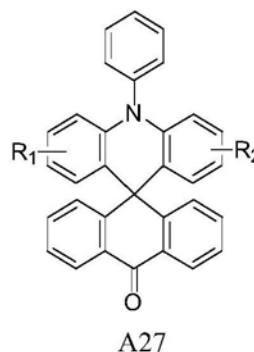
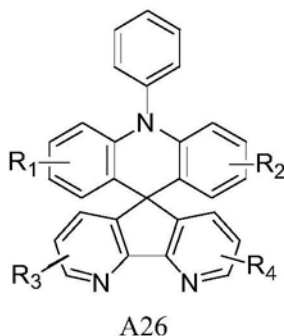
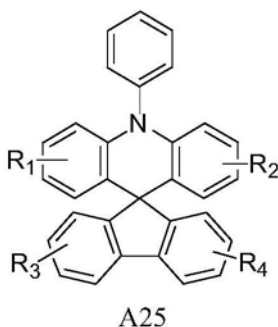
[0057]



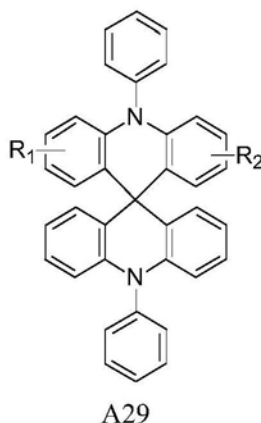
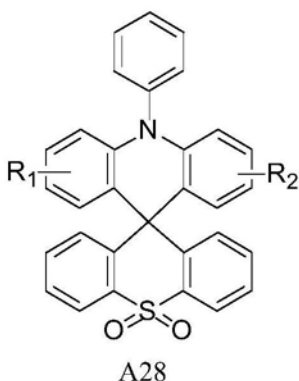


[0058]



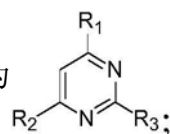


[0059]

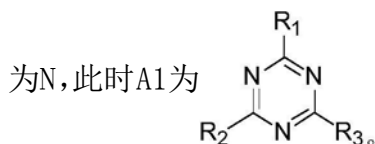


[0060] 在上述的这些化合物的结构式(结构式A1~A29)中, $X_1 \sim X_3$ 分别独立选自CH(次甲基)和N。

[0061] 比如,在结构式A1中, X_1 为CH, X_2 和 X_3 为N,此时A1为



或者说 X_1 、 X_2 和 X_3 均

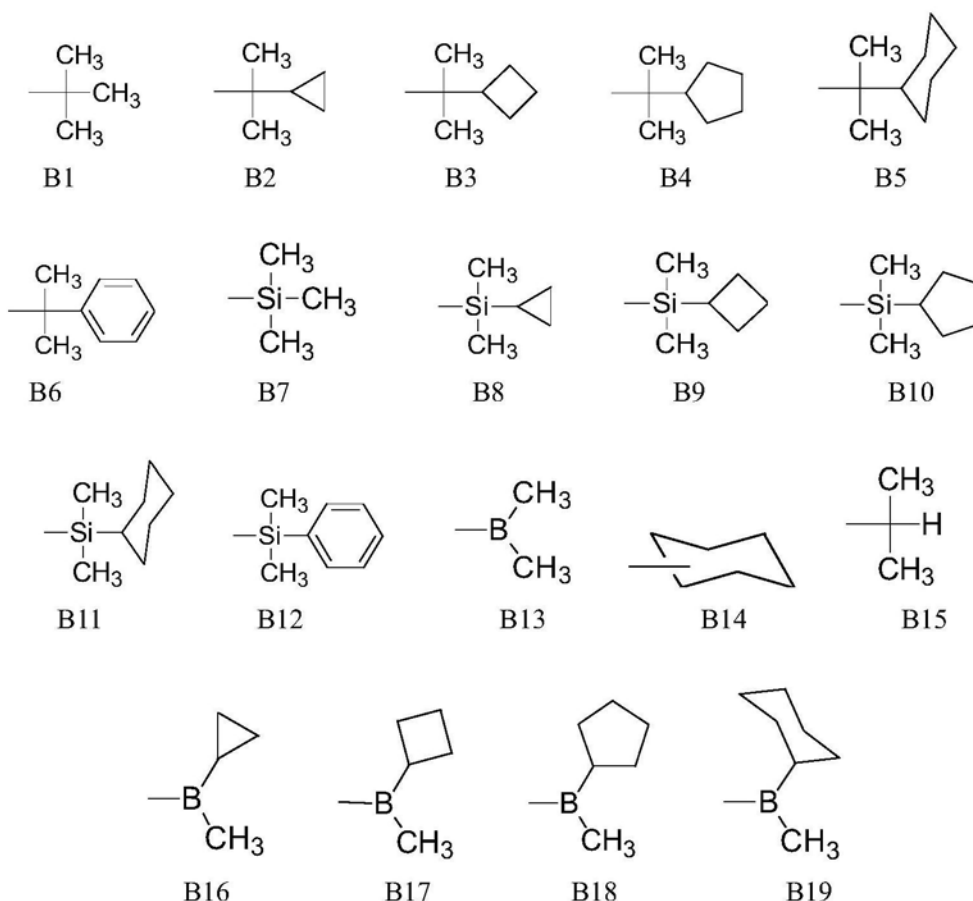


[0062] 在结构式A1~A29中,这些结构式包含基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和/或 R_4 ,其中:每一个包含 R_1 、 R_2 、 R_3 和/或 R_4 的结构式(也即,结构式A1~A29)中,基团 $R_1 \sim R_4$ 分别独立的为氰基或者为芳香族取代基。也就是说,在结构式A1~A29中,彼此之间的取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 和/或 R_4 互相独立,这些取代基可以选自氰基和芳香族取代基。

[0063] 比如,在A1中包括 R_1 、 R_2 和 R_3 , R_1 为氰基, R_2 和 R_3 为芳香族取代基,在A2中包括 R_1 和 R_2 , R_1 为芳香族取代基, R_2 氰基。

[0064] 并且在结构式A1~A29中,对于同一结构式,该结构式中至少有一个含大空间位阻基团 R' (也称之为,大位阻基团 R')的芳香族取代基。

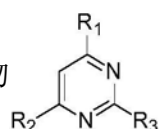
[0065] 大空间位阻基团 R' 可以选自基团B1~B19中的任意一种:

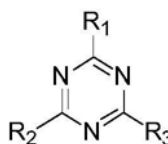


[0067] 需要说明的是,主体材料可以是结构式A1~A29中任意的一个结构式所示的化合物,

比如,该主体材料可以是A1所示的化合物  也可以是A1~A29中其他任意一个

结构式所示的化合物,并且,在A1~A29中,随着X1~X3以及R1~R4所代表的具体基团的不同,同一个结构式也能够表示多个具体的化合物,该主体材料还可以由同一个结构式所表

示的多个化合物混合而成。比如,该主体材料可以由A1所表示化合物  以及化合物

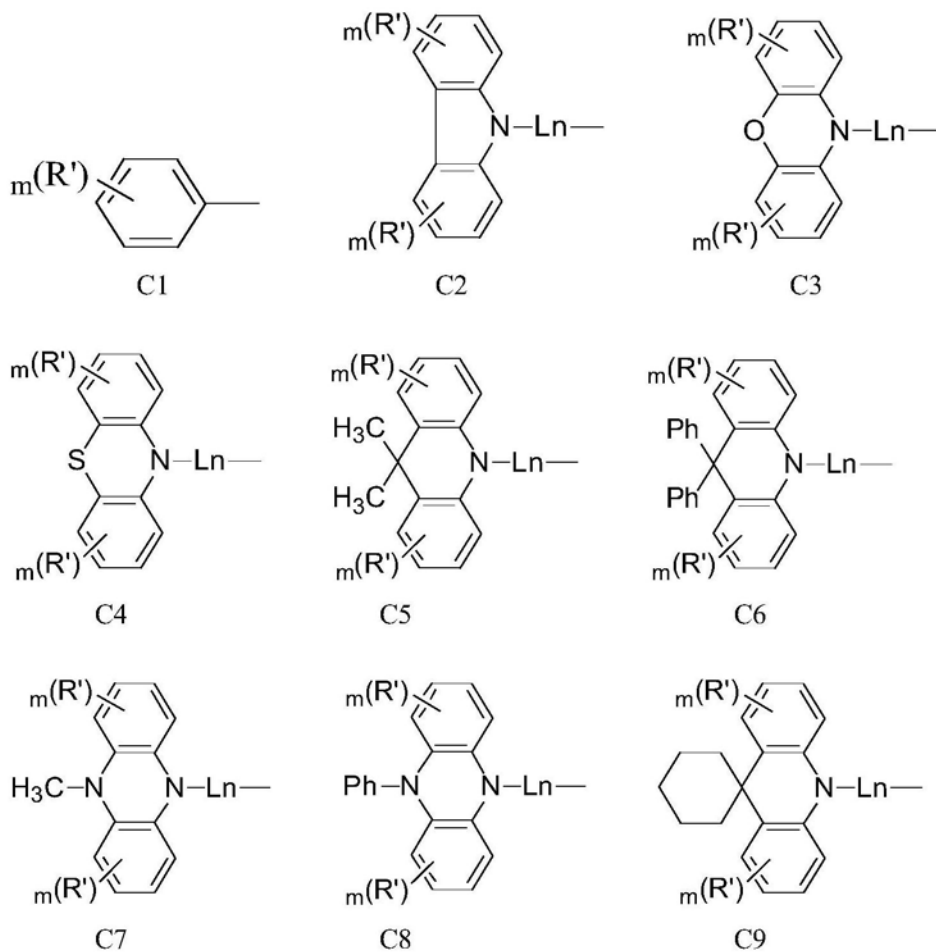
 按照某个质量比混合而成。

[0068] 该主体材料也可以由结构式A1~A29中任意两种或两种以上结构式的化合物构成。比如,该主体材料由A6所示的化合物和A17所示的化合物,按照一定的质量比(比如,1:1的质量比)混合而成。

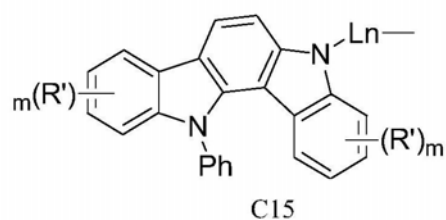
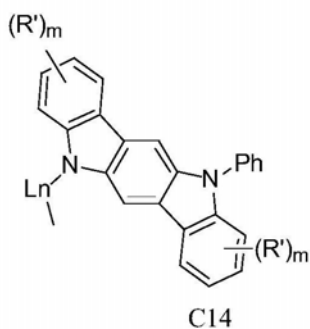
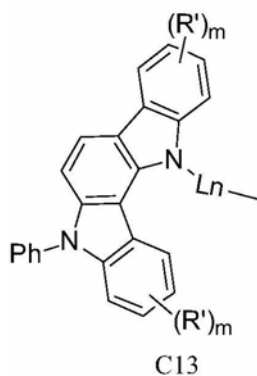
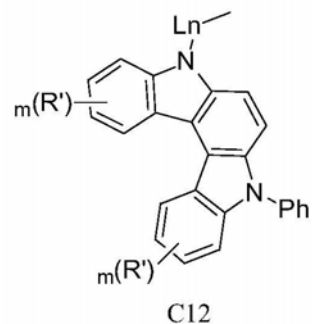
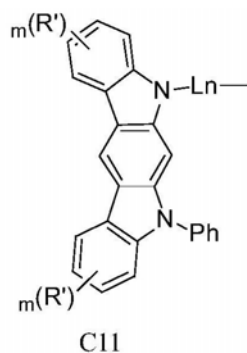
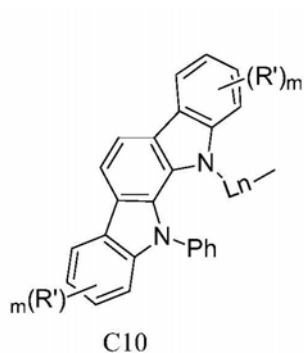
[0069] 在芳香族取代基中,可以包括两类分别为含大空间位阻基团R'的芳香族取代基以及不含大空间位阻基团R'的芳香族取代基。在A1~A29中,每一个结构式均至少有一个含大空间位阻基团R'的芳香族取代基。比如,对于结构式A2而言,该结构式A2中包含有两个R₁和R₂,R₁和R₂之间彼此独立,可以为氰基或者芳香族取代基,并且,在结构式A2中,R₁和R₂至少一

个为含大空间位阻基团R'的芳香族取代基,使得该结构式A2中包含有含大空间位阻基团R'的芳香族取代基。

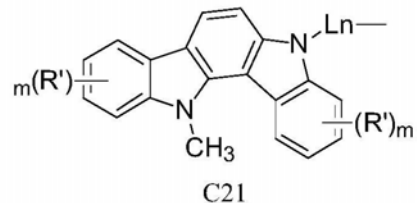
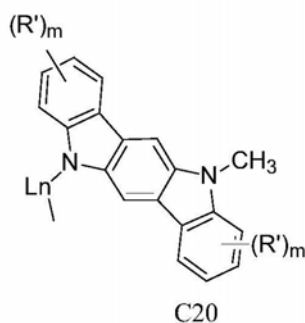
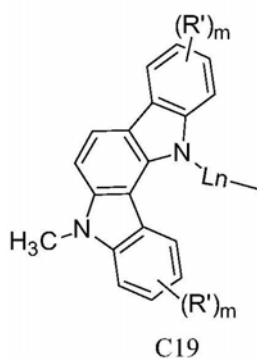
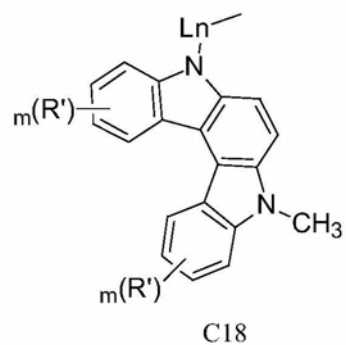
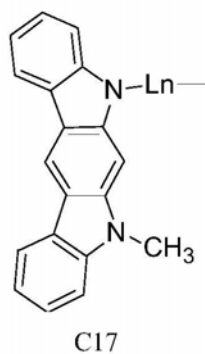
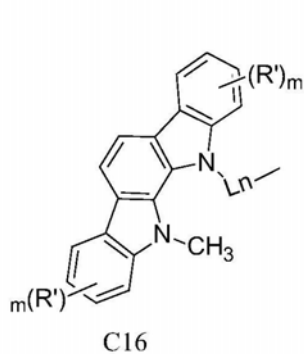
[0070] 上述的芳香族取代基,可以为基团C1~C21中的任意一种基团:



[0071]



[0072]



[0073] 在基团C1~C21中:

[0074] Ph为苯基;

[0075] 在每一个基团中的L独立的为亚苯基、亚萘基、亚蒽基或间位亚联苯基。

[0076] 比如,C1中L为亚苯基,C2中L为亚萘基。

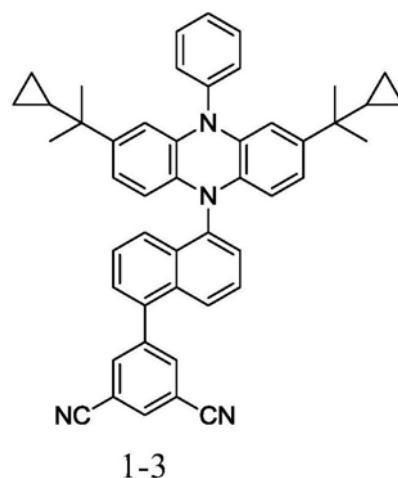
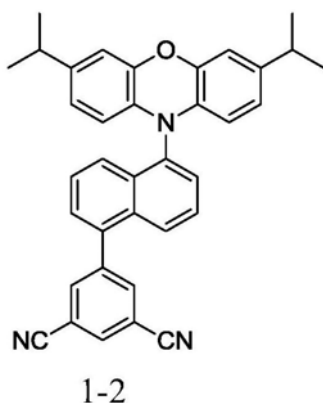
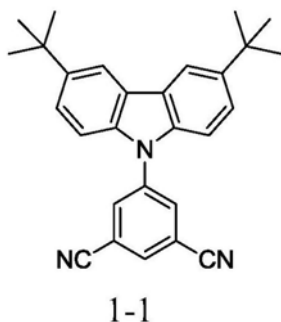
[0077] 在每一个基团中的n为0或1。

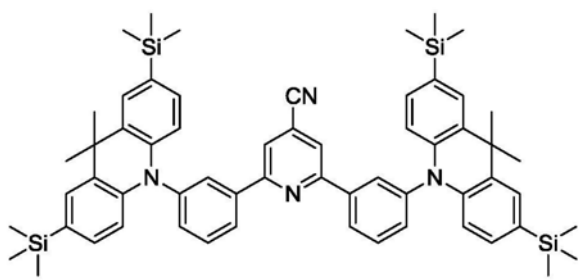
[0078] 在每一个基团中m为0或1。

[0079] 相应的,在基团C1~C21中,根据m取值的不同,可以将这些基团分类两类,分别为含大空间位阻基团R'的芳香族取代基以及不含大空间位阻基团R'的芳香族取代基,具体的,当该芳香族取代基中至少有一个m为1时,该芳香族取代基为含大空间位阻基团R'的芳香族取代基;当该芳香族取代基中m均为0时,该芳香族取代基为不含大空间位阻基团R'的芳香族取代基。

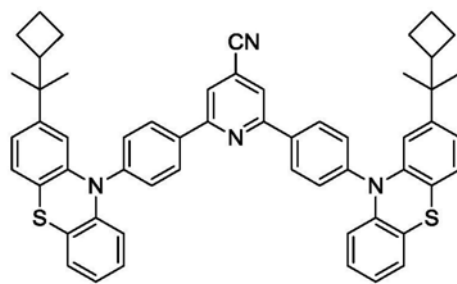
[0080] 在实际应用中,有机发光层140的主体材料可以为如下任意一种结构式(包括结构式1-1至1-16,以及2-1至2-12)所示的化合物,比如,该主体材料为结构式1-2所示的化合物;该主体材料也可以由如下任意两种或两种以上的结构式的化合物构成,比如,该主体材料由结构式1-1所示的化合物和结构式1-2所示的化合物,按照质量比为1比1(或其它的比例)混合而成。其中,这些结构式如下所示:

[0081]

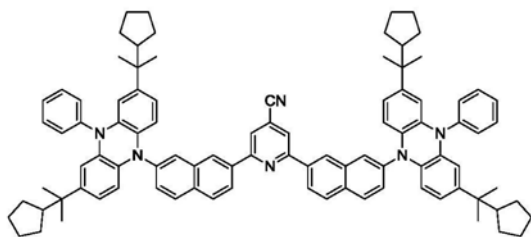




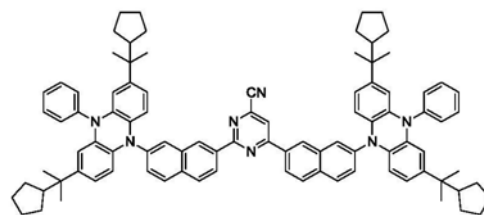
1-4



1-5

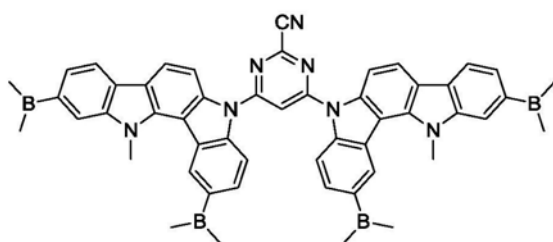


1-6

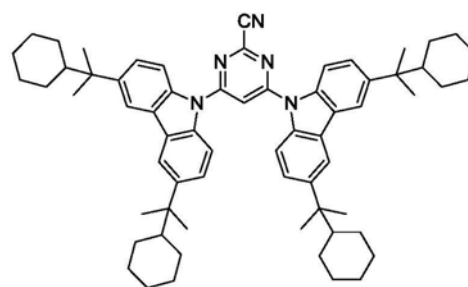


1-7

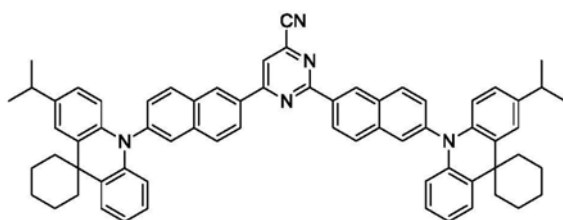
[0082]



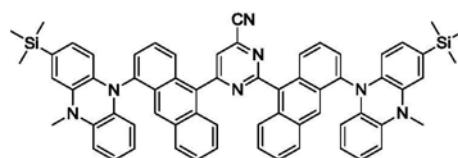
1-8



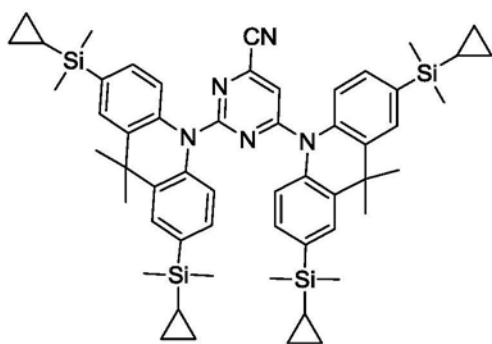
1-9



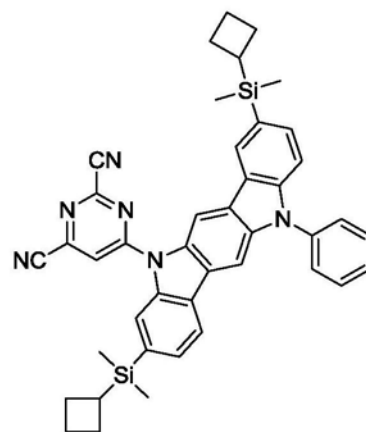
1-10



1-11

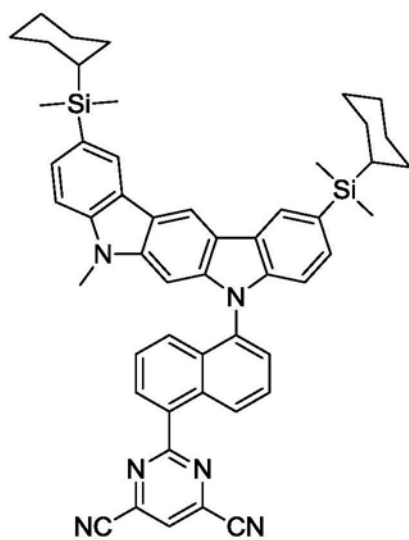


1-12

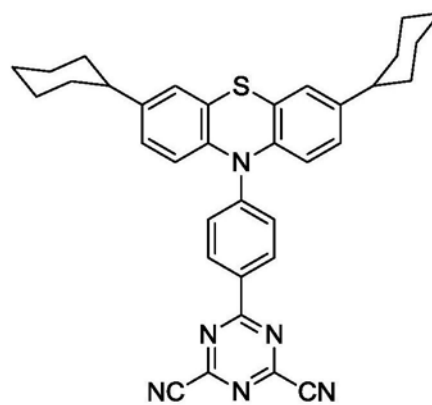


1-13

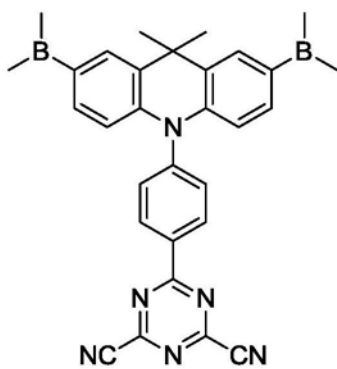
[0083]



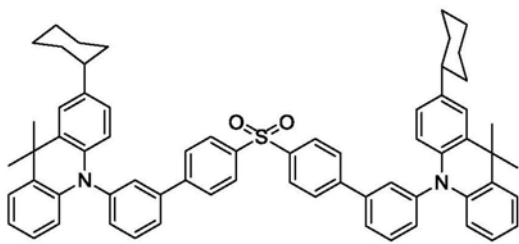
1-14



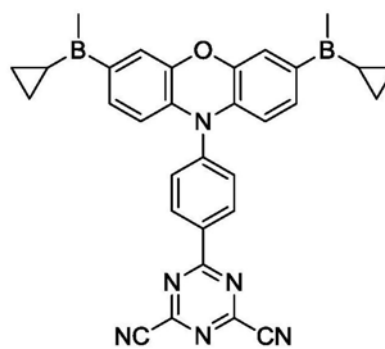
1-15



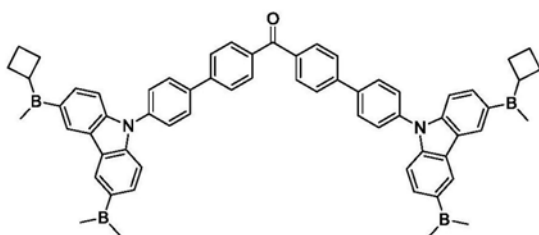
1-16



2-1

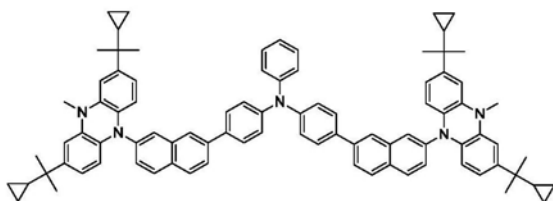


2-2

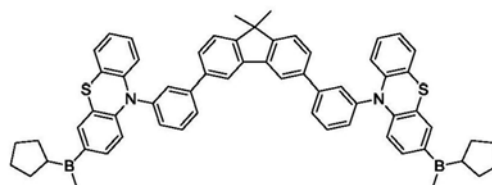


2-3

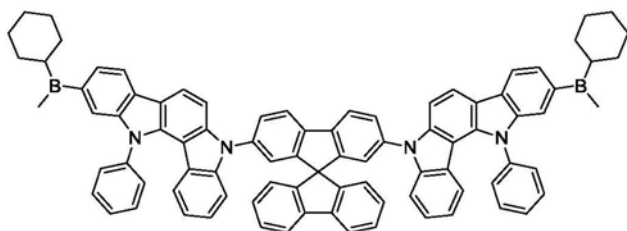
[0084]



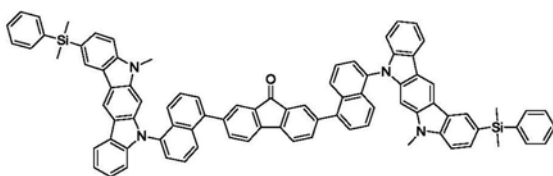
2-4



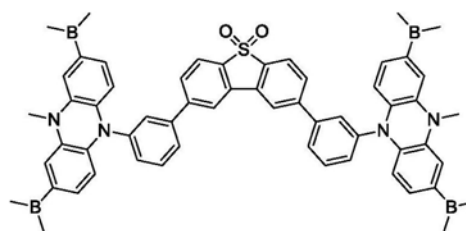
2-5



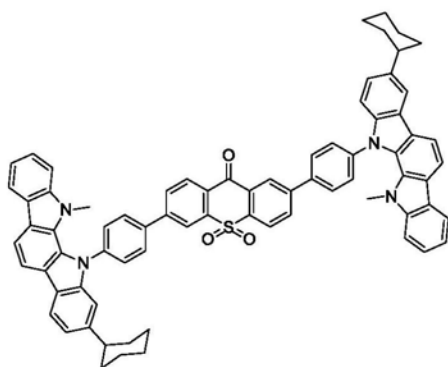
2-6



2-7

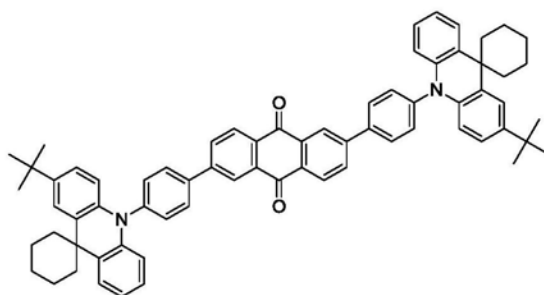


2-8

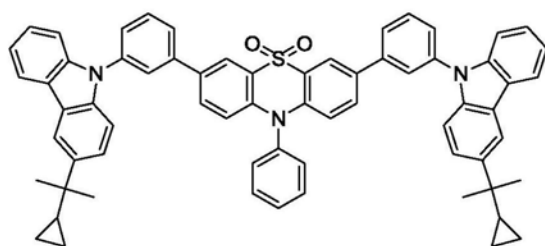


[0085]

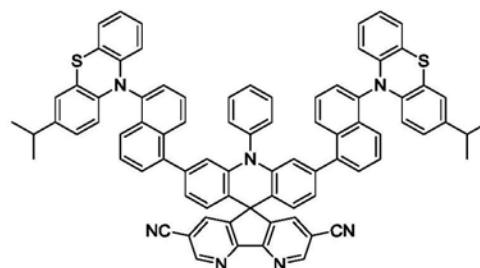
2-9



2-10



2-11



2-12

[0086] 这些结构式(包括结构式1-1至1-16,以及2-1至2-12)由A1~A29、基团B1~B19以及基团C1~C21的通过具体组合而成,通常这些结构式的化合物三线态能级和单线态能级之间的能级差较小(小于0.3电子伏特)。

[0087] 在实际应用中,该OLED器件100,根据有机发光层140发光原理的不同,可以将该OLED器件100分为两类,分别为发出荧光的荧光有机电致发光器件以及发出磷光的磷光有机电致发光器件。相应的,该主体材料可以是作为荧光有机电致发光器件的主体材料(称之为荧光主体材料),也可以是作为磷光有机电致发光器件的主体材料(称之为磷光主体材料)。

[0088] 当作为磷光主体材料时,有机发光层140中还可以包括磷光掺杂材料;当作为荧光主体材料时,有机发光层140中还可以包括荧光掺杂材料。

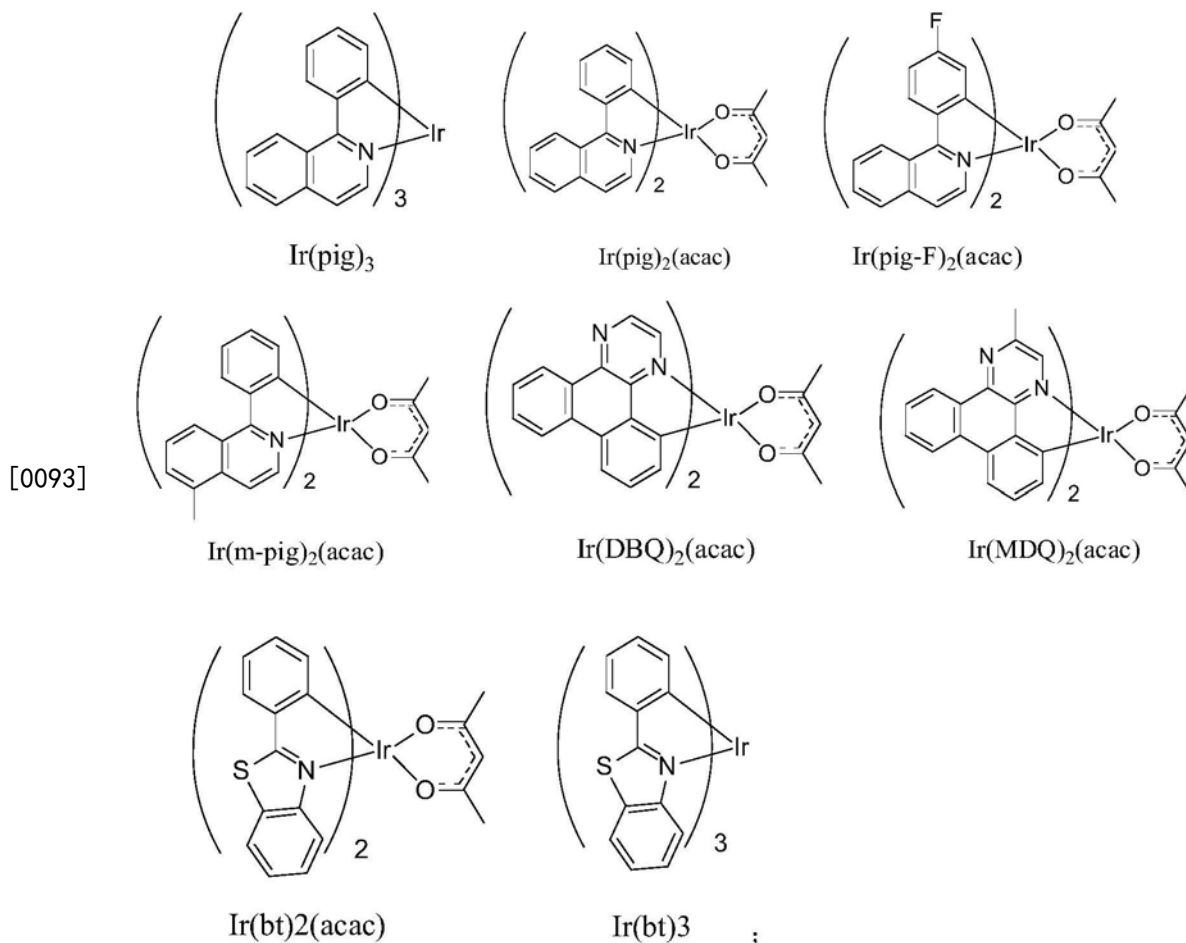
[0089] 通常可以将磷光掺杂材料(或者荧光掺杂材料),均匀的掺杂在主体材料中,用来制备该OLED器件100的有机发光层140。

[0090] 对于磷光掺杂材料,通常为含有诸如Ir、Eu、Os等金属金属配合物,并且,在有机发光层140中,磷光掺杂材料的掺杂浓度的取值范围可以为0.5wt%~10wt%,其中,包括0.5wt%和10wt%,wt%表示在有机发光层140中的质量百分数。比如,磷光掺杂材料在有机发光层140中的质量百分数为8%,表示为8wt%。

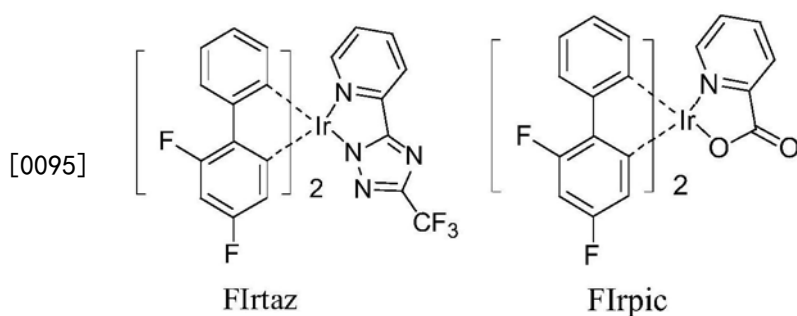
[0091] 此外,根据磷光掺杂材料所发出光的颜色的不同,该磷光掺杂材料可以是红色磷光掺杂材料,也可以是蓝色磷光掺杂材料,也可以是绿色磷光掺杂材料等。

[0092] 在实际应用中,红色磷光掺杂材料可以为如下任意一种结构式的化合物比如,该红色磷光掺杂材料为化合物Ir(pig)₃;该红色磷光掺杂材料也可以由如下任意一种以上的结构式所示的化合物按照预设的质量比混合而成,比如,该红色磷光掺杂材料可以由Ir(pig)₃和Ir(pig)₂(acac)按照质量比为1比2的比例混合而成;其中,这些结构式具体如下所

示:

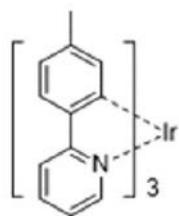
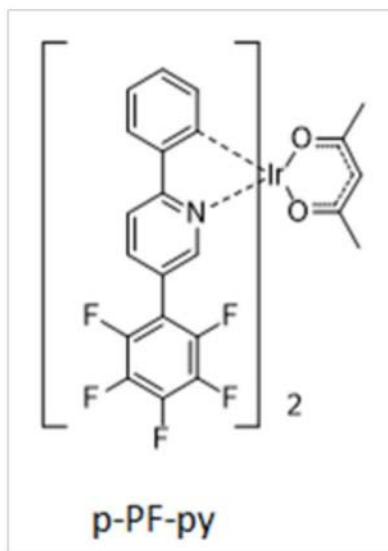
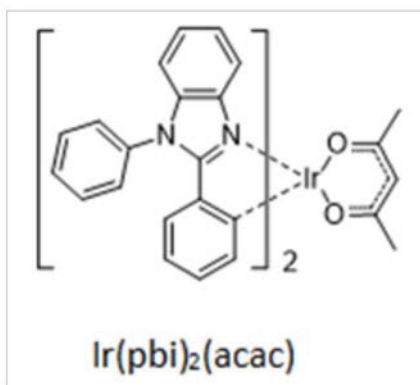
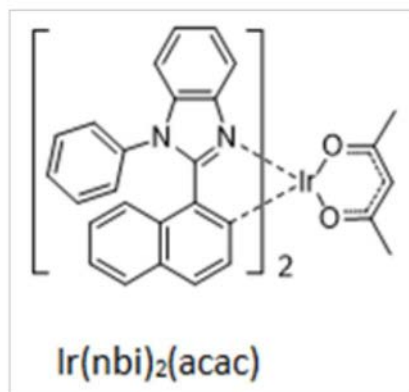


[0094] 蓝色磷光掺杂材料可以为如下任意一种结构式的化合物,也可以由如下任意一种以上的结构式的化合物混合而成:



[0096] 绿色磷光掺杂材料可以为如下任意一种结构式的化合物,也可以由如下任意一种以上的结构式的化合物混合而成:

[0097]

 Ir(mppy)_3  p-PF-py  $\text{Ir(pbi)}_2(\text{acac})$  $\text{Ir(nbi)}_2(\text{acac})$

[0098] 由于OLED器件100的有机发光层140中包含有本申请实施例的主体材料,该主体材料的分子中含有大空间位阻基团 R' ,通过该大空间位阻基团 R' 增大了主体材料分子和掺杂材料分子之间的距离,相应的增大了激子间的距离,抑制了三线态-极化子猝灭(TPA),从而能够减少有机发光层界面电荷堆积,抑制有机电致发光器件的效率滚降(Roll-off),解决了现有技术中的问题。还可以利用大空间位阻基团 R' 互相之间的排斥等空间位阻效应,来促进主体材料分子之间的旋轨耦合,从而使得相对于现有技术三线态和单线态之间的能级差(大于0.5电子伏特),本申请实施例所提供的主体材料的三线态和单线态之间的能级差较小(小于0.3电子伏特)较小,提升了材料的 k_{RISC} (衡量激子从三线态转化为单线态的平衡常数),激子容易从三线态反系间窜跃回单线态,最终使得更多的激子三线态通过转化为单线态将能量进行充分利用。并且,由于激子在三线态相对于在单线态数量较多(通常激子处于三线态状态占激子总量的75%),这种通过降低三线态和单线态之间的能级差,实现激子在三线态上的能量利用方式可以大大提高能量利用率,从而提高了OLED器件100的发光效率。而且主体材料具有较高的三线态能级,可以将激子局限在有机发光层140,提高了器件的发光效率。

[0099] 如图2为包含磷光掺杂材料的机发光层140(此时主体材料称之为磷光主体材料)发光过程的能量传递示意图,在该图2中 S_0 表示基态, S_1 表示单线态能级, T_1 表示三线态能级。其中,磷光主体材料的三线态和单线态之间的能级差较小,并且磷光掺杂材料的单线态能级大于磷光主体材料单线态的能级,磷光掺杂材料的三线态能级小于磷光主体材料三线

态的能级。能量能够由磷光主体材料的单线态传递到磷光掺杂材料的三线态,由于含有大空间位阻基团R'的磷光主体材料的三线态和单线态之间的能级差较小,大空间位阻基团R'本身的旋轨耦合效应提高了反系间窜跃系数 k_{RISC} ,增加了能量从磷光主体材料的三线态能级到单线态能级的转换效率,提高了可以经Förster能量转移的激子数量,有效的提高了器件的发光效率。

[0100] 随着器件的发光效率的提高,可以适当降低掺杂材料的掺杂浓度,因此本申请的OLED器件100的有机发光层140中,相对于现有技术掺杂材料的掺杂浓度较低,由于掺杂材料中通常会含有诸如稀土金属等贵金属,可以通过降低掺杂材料的含量来降低制作该OLED器件100的成本。

[0101] 在有机发光层140中,主体材料向掺杂材料的三线态能量转移过程含有两种能量传递机制,分别为Förster能量传递机制和Dexter能量传递机制,其中,相对于短程的Dexter能量传递机制,长程的Förster能量传递机制的能量传递距离较远,因此,由于该主体材料中含有大空间位阻基团R',增大了主体材料和掺杂材料分子之间的距离,使得主体材料在向掺杂材料传递能量时,主要通过Förster能量传递机制来实现,大空间位阻基团R'的引入抑制了Dexter能量传递,避免了由于Dexter能量传递所导致材料分子中化学键的断裂,从而可以增加OLED器件100的使用寿命。

[0102] 通常,可以通过增加结构式A1~A29中大空间位阻基团R'的量,来增加主体材料的空间位阻,从而增加主体材料和掺杂材料分子之间的距离,但是当大空间位阻基团R'的量较大时,分子量过高导致主体材料的蒸镀温度很高,增加蒸镀工艺的难度,因此一种优选方案是,在OLED器件100的有机发光层140中,每摩尔的主体材料所含有的大空间位阻基团R'的物质的量的取值范围为大于等于1摩尔,并且小于等于6摩尔。这样既可以既增加OLED器件100的使用寿命,也可以控制蒸镀工艺难度。

[0103] 上述是对本申请所提供的OLED器件100的具体说明,下面可以结合实际应用中的具体实施方式,列举几种制备方法,用以对制备本申请实施例所提供的荧光主体材料的制备方法进行说明。

[0104] 具体地,下面可以列举上述的结构式1-1、1-15以及2-3所示的化合物的制备方法,来对本申请的荧光主体材料的制备进行说明。

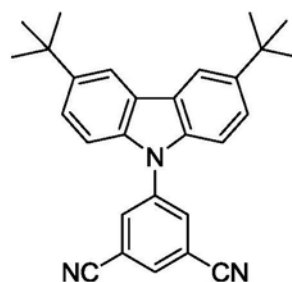
[0105] 其中,结构式1-1所示的化合物的制备方法如下所示:

[0106] 结构式1-1所示化合物的合成方法:在氮气范围下,将5mmol的3,6-二叔丁基-9-溴基咪唑溶于2mL的无水四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)中,然后加入5mmol的氢化钠,混合物在室温下搅拌30分钟。随后,将1mmol的1,3-二氰基-5-氟基苯加入反应瓶中,继续搅拌1小时。最后将2mL冷水加入到混合物中将反应淬灭。待混合物冷却至室温后,通过真空抽滤,接着通过柱色谱提纯反应的产物,将提纯后的产物在真空中干燥得到最终产物。

[0107] 通过质谱分析得到最终产物的分子量:405.53。

[0108] 元素分析得到最终产物的各元素相对分子质量百分比为,C:82.93%;H:6.71%;N:10.36%。

[0109] 因此可以确定所制备的化合物的分子式为:



(也即,制备得

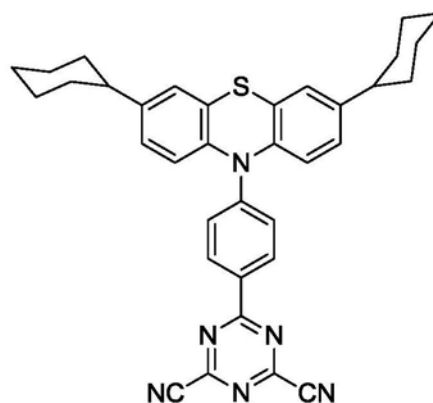
到化学式1-1所示的化合物)。

[0110] 结构式1-15所示的化合物采用如下方法制备:

[0111] 在氮气范围下,将10mmol的3,6-二环己烷基-9-吩噻嗪溶于4mL的无水THF中,然后加入10mmol的氢化钠,混合物在室温下搅拌30分钟。随后,将1mmol的1,3-二氰基-5-(对氟基苯基)-1,3,5-三嗪加入反应瓶中,继续搅拌1小时。最后将2mL冷水加入到混合物中将反应淬灭。待混合物冷却至室温后,通过真空抽滤,接着通过柱色谱提纯反应的产物,然后将提纯后的产物在真空中干燥得到最终产物。

[0112] 通过质谱分析得到最终产物的分子量:568.75。

[0113] 元素分析得到最终产物的各元素相对分子质量百分比为,C:73.91%;H:5.67%;N:14.78%;S:5.64%。



[0114] 因此可以确定所制备的化合物的分子式为:

(也

即,制备得到化学式1-15所示的化合物)。

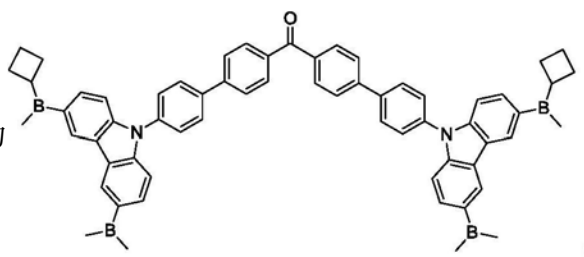
[0115] 结构式2-3所示的化合物采用如下方法进行制备:

[0116] 在氮气范围下,将5mmol的3,6-二(对溴苯基)-9-芴酮、18mmol的3-二甲基硼基-6-环丁基甲基硼基-9-咔唑、0.8mmol的Pd2(dba)₃、30mmol的NaOtBu和0.8mmol的tBu3P·HBF₄放入100mL的甲苯中,并在105℃的温度下搅拌8小时。将10mL冷水加入到混合物中将反应淬灭。待混合物冷却至室温后,通过真空抽滤,接着通过柱色谱提纯获得反应的产物,然后将产物在真空中干燥得到最终产物。

[0117] 质谱分析得到该最终产物的分子量为904.40。

[0118] 元素分析得到该最终产物中各元素相对分子质量百分比为,C:83.67%;H:6.69%;B:4.78%;N:3.10%;O:1.77%。

[0119] 可以确定所制备的化合物的分子式为



也就是说最终制备得到了结构式2-3所示的化合物。

[0120] 当然,这里只是列举了本申请中的几种结构式所示的化合物的制备方法,对于本申请中其他结构式所示的化合物,也可以采用类似的方式进行合成,这里就不再一一进行说明。

[0121] 下面还可以结合具体的实施例,对本申请所提供的荧光主体材料所制备的OLED器件的性能进行说明。

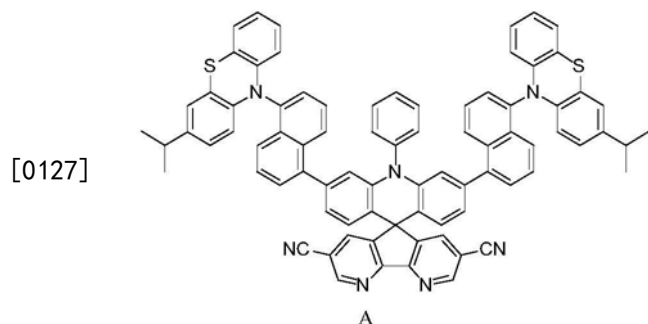
[0122] 实施例

[0123] 在实施例1所提供的OLED器件可以设计为如下结构,该OLED件的结构包括衬底、阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、绝缘缓冲层以及阴极。

[0124] 其中,有机发光层采用如下设计:

[0125] ITO/HATCN[5nm]/NPB[30nm]/A:1wt% Ir(piq)₃[30nm]/Bphen[40nm]/LiF[0.5nm]/Al[150nm]。

[0126] A的结构式如下:



[0128] 在A中包括两个大空间位阻基团R' (这里为异丙基)。

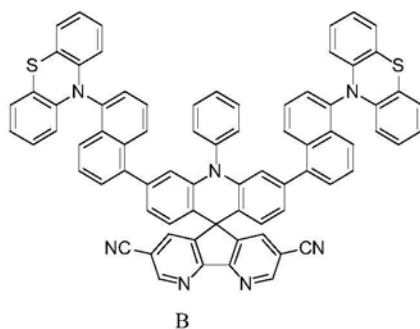
[0129] 对比例1提供了现有技术中的有机电致发光器件(称之为发光器件1),发光器件1与实施例1的有机电致发光器件的结构基本相同,所不同的是有机发光层所使用的主体材料(发光器件1采用现有技术中的不包含大空间位阻基团R'的主体材料)。

[0130] 该发光器件1的有机发光层采用如下设计:

[0131] ITO/HATCN[5nm]/NPB[30nm]/B:1wt% Ir(piq)₃[30nm]/Bphen[40nm]/LiF[0.5nm]/Al[150nm]。

[0132] B的结构式如下:

[0133]



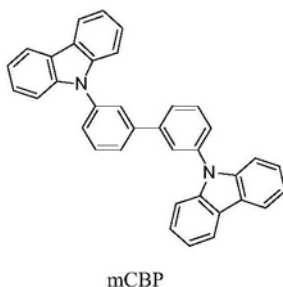
[0134] 对比例2也提供了现有技术中的有机电致发光器件(称之为发光器件2),发光器件2与实施例1的有机电致发光器件之间,有机发光层所使用的主体材料不同(发光器件2的主体材料中不包含大空间位阻基团R')。

[0135] 该发光器件2的有机发光层采用如下设计:

[0136] ITO/HATCN[5nm]/NPB[30nm]/mCBP:1wt% Ir(piq)₃[30nm]/Bphen[40nm]/LiF[0.5nm]/Al[150nm]。

[0137] mCBP的结构式如下:

[0138]



[0139] 对实施例1、对比例1和对比例2的OLED器件的性能进行测试,测试结果如下表1所示:

[0140] 表1

[0141]

	主体材料	亮度 cd/m ²	驱动电压 V	电流效率 cd/A	外量子效率 %
对比例 1	B	5000	4.3	39.5	16.8
对比例 2	mCBP	5000	4.7	17.6	12.6
实施例 1	A	5000	3.2	17.5	17.3

[0142] 从表1可以看出,实施例1的OLED器件的驱动电压与对比例1相比较小,同时电流效率以及外量子效率则大幅提高。这说明在主体材料中不含大空间位阻基团R'(异丙基)时,比含有大空间位阻基团R'时器件性能差,表现在驱动电压高,电流效率低,进一步说明含大空间位阻基团R'的重原子材料能够通过增大主体材料和掺杂材料分子间距离,抑制了器件的Dexter能量转移,促进了其主体材料内的反系间窜跃系数,增加了通过Förster方式转移的能力,进而提高了器件效率。如图3所示纵坐标为电流效率,横坐标为亮度,实施例1的发光器件(A)在高亮度下的电流效率滚降现象明显比对比例1的OLED器件(B)弱,说明在主体

材料中引入大空间位阻基团R'可以有效的抑制电流效率滚降现象。

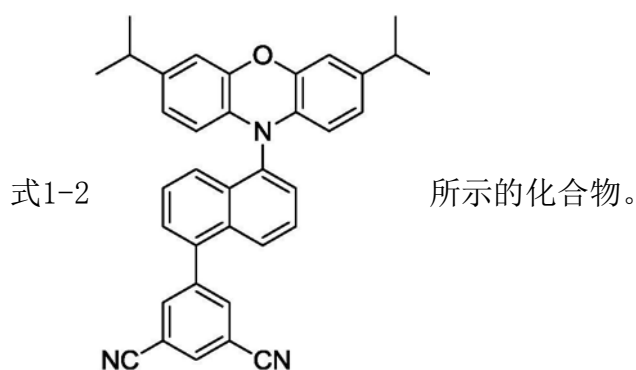
[0143] 另外,从表1可以看出,实施例1的OLED器件性能优于对比例2的OLED器件,这说明含有大空间位阻基团R'的单线态-三线态能级差较小的主体材料,比传统单线态-三线态能级差较大的主体材料能量转移的更加充分,使得发光器件性能更优良。

[0144] 在实施例2~实施例4所提供的OLED器件,这些OLED器件的结构可以与实施例1的OLED器件的结构相同,所不同的是有机发光层所使用的主体材料。

[0145] 其中,实施例2的OLED器件的有机发光层采用如下设计:

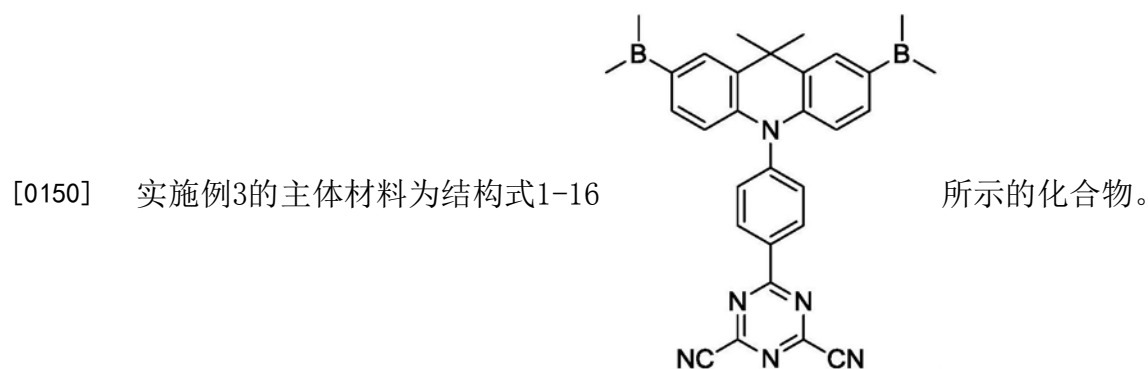
[0146] ITO/HATCN[5nm]/NPB[30nm]/结构式1-2所示的化合物:1wt%Ir(piq)₃[30nm]/Bphen[40nm]/LiF[0.5nm]/Al[150nm]。

[0147] 也就是说实施例2与实施例1的区别为,实施例2的OLED器件的主体材料采用结构



[0148] 实施例3的OLED器件的有机发光层采用如下设计:

[0149] ITO/HATCN[5nm]/NPB[30nm]/结构式1-16所示的化合物:1wt%Ir(piq)₃[30nm]/Bphen[40nm]/LiF[0.5nm]/Al[150nm]。

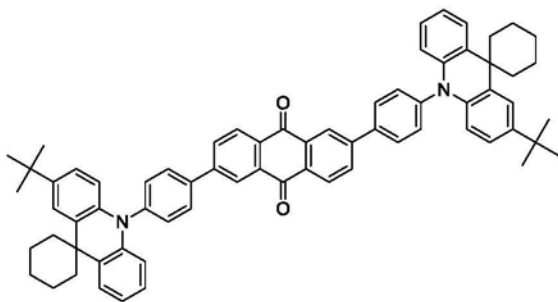


[0151] 实施例4的OLED器件的有机发光层采用如下设计:

[0152] ITO/HATCN[5nm]/NPB[30nm]/结构式2-10所示的化合物:1wt%Ir(piq)₃[30nm]/Bphen[40nm]/LiF[0.5nm]/Al[150nm]。

[0153] 实施例4的主体材料的结构式为结构式2-10

[0154]



[0155] 对实施例2~实施例4的OLED器件的性能进行测试,测试结果如图4所示。在图4中,横坐标为亮度,单位为亮度 cd/m^2 ;纵坐标为电流效率,单位为 cd/A ;1-2、1-16、2-10分别为实施例2、实施例3和实施例4所提供的OLED器件的测试结果。从图4中可以看出,相对于现有技术,含有大位阻基团 R' 的材料所制备的OLED器件均不存在效率滚降的现象。

[0156] 还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、商品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、商品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括要素的过程、方法、商品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0157] 以上仅为本申请的实施例而已,并不用于限制本申请。对于本领域技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原理之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的权利要求范围之内。

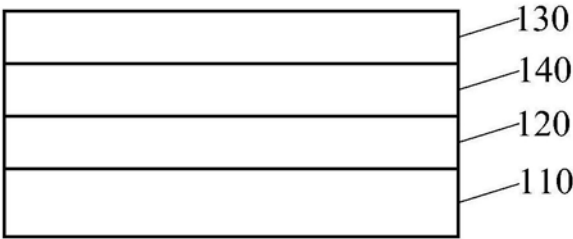


图1

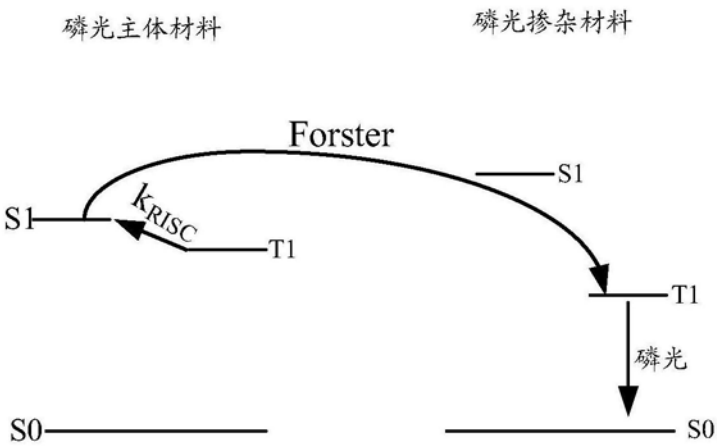


图2

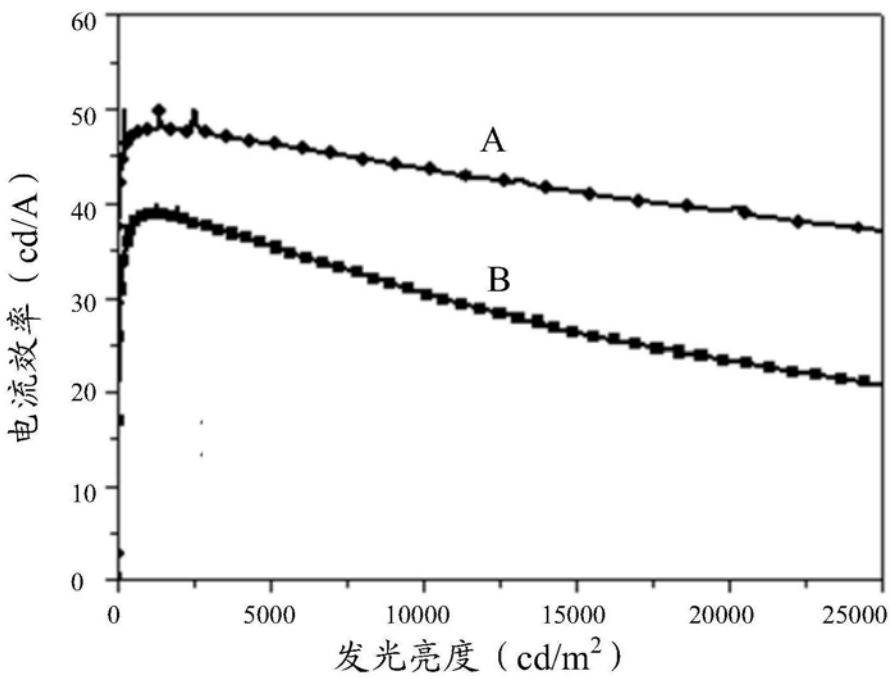


图3

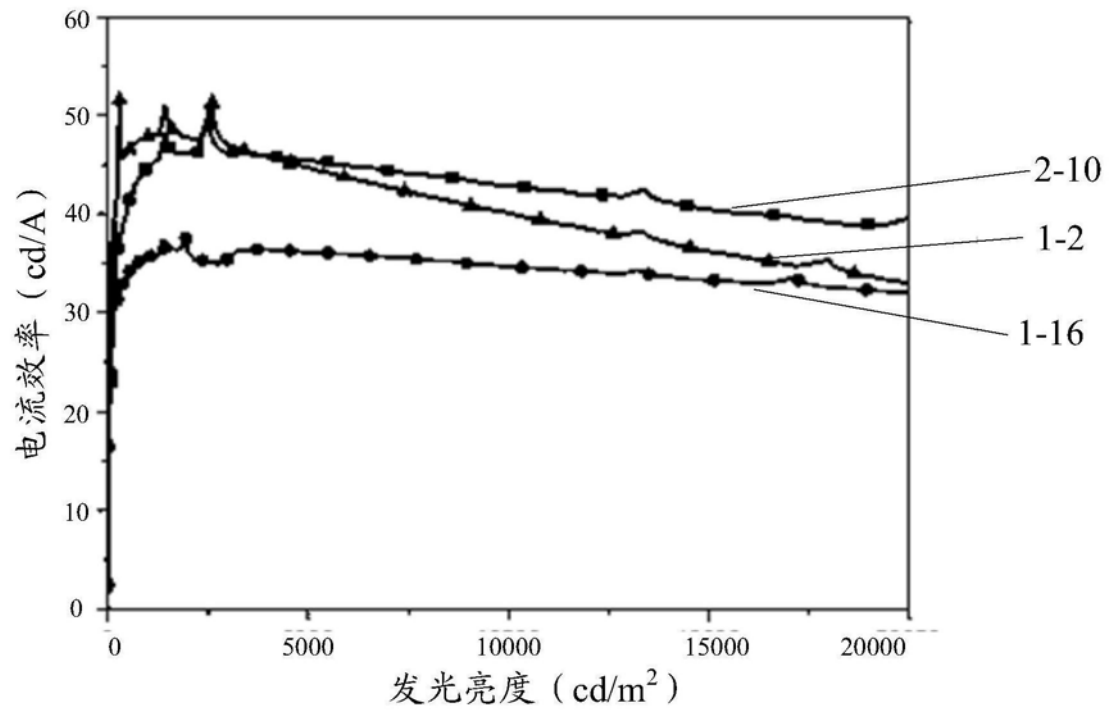


图4

专利名称(译)	一种有机电致发光器件及其有机发光层的主体材料		
公开(公告)号	CN108269948B	公开(公告)日	2019-08-16
申请号	CN201611264161.7	申请日	2016-12-30
[标]申请(专利权)人(译)	昆山国显光电有限公司 清华大学		
申请(专利权)人(译)	昆山国显光电有限公司 清华大学		
当前申请(专利权)人(译)	昆山国显光电有限公司 清华大学		
[标]发明人	段炼 张东东 邱勇 赵菲 刘嵩		
发明人	段炼 张东东 邱勇 赵菲 刘嵩		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/5012		
代理人(译)	许志勇		
审查员(译)	杨芳		
其他公开文献	CN108269948A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本申请公开了一种有机电致发光器件及其有机发光层的主体材料。该主体材料中的分子中包括大空间位阻基团R'。通过该大空间位阻基团R'增大主体材料分子和掺杂材料分子之间的距离，增大激子间的距离，抑制三线态-极化子猝灭(TPA)，减少了发光层界面电荷堆积，抑制了器件的效率滚降(Roll-off)现象出现。

