



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109346614 B

(45)授权公告日 2020.01.31

(21)申请号 201811015674.3

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2018.08.31

审查员 陈刚

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109346614 A

(43)申请公布日 2019.02.15

(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

(72)发明人 段炼 蔡明瀚 宋晓增 李国孟

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 黄溪 臧建明

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

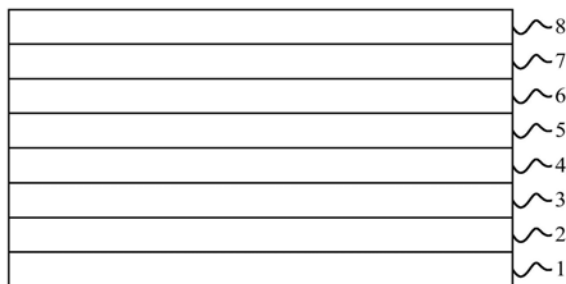
权利要求书5页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

一种有机电致发光器件和显示装置

(57)摘要

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置,有机电致发光器件包括有机发光层,有机发光层保包括主体材料以及共振型热活化延迟荧光材料;主体材料为激基复合物;所述激基复合物的单重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的单重态能级,所述激基复合物的三重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的三重态能级。本发明能够克服现阶段使用传统TADF材料发光导致的器件寿命短、光谱宽的缺陷。

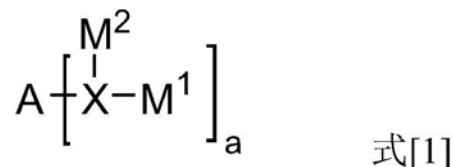


1. 一种有机电致发光器件,包括有机发光层,其特征在于,所述有机发光层包括主体材料以及共振型热活化延迟荧光材料;

所述主体材料为激基复合物;

所述激基复合物的单重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的单重态能级,所述激基复合物的三重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的三重态能级;

所述共振型热活化延迟荧光材料具有式[1]所示的结构:



其中,X独立的选自B、P、P=O、P=S、SiR₁中的一种;R₁选自氢、取代或未取代的C₁-C₃₆的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基;

A选自取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基氨基;

M¹和M²各自独立的选自H、取代或未取代的C₁-C₃₆的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基;

相邻的X、A、M¹、M²中的至少三个连接成环且所述环中包括X;

当X为B时,a为2-12的整数;

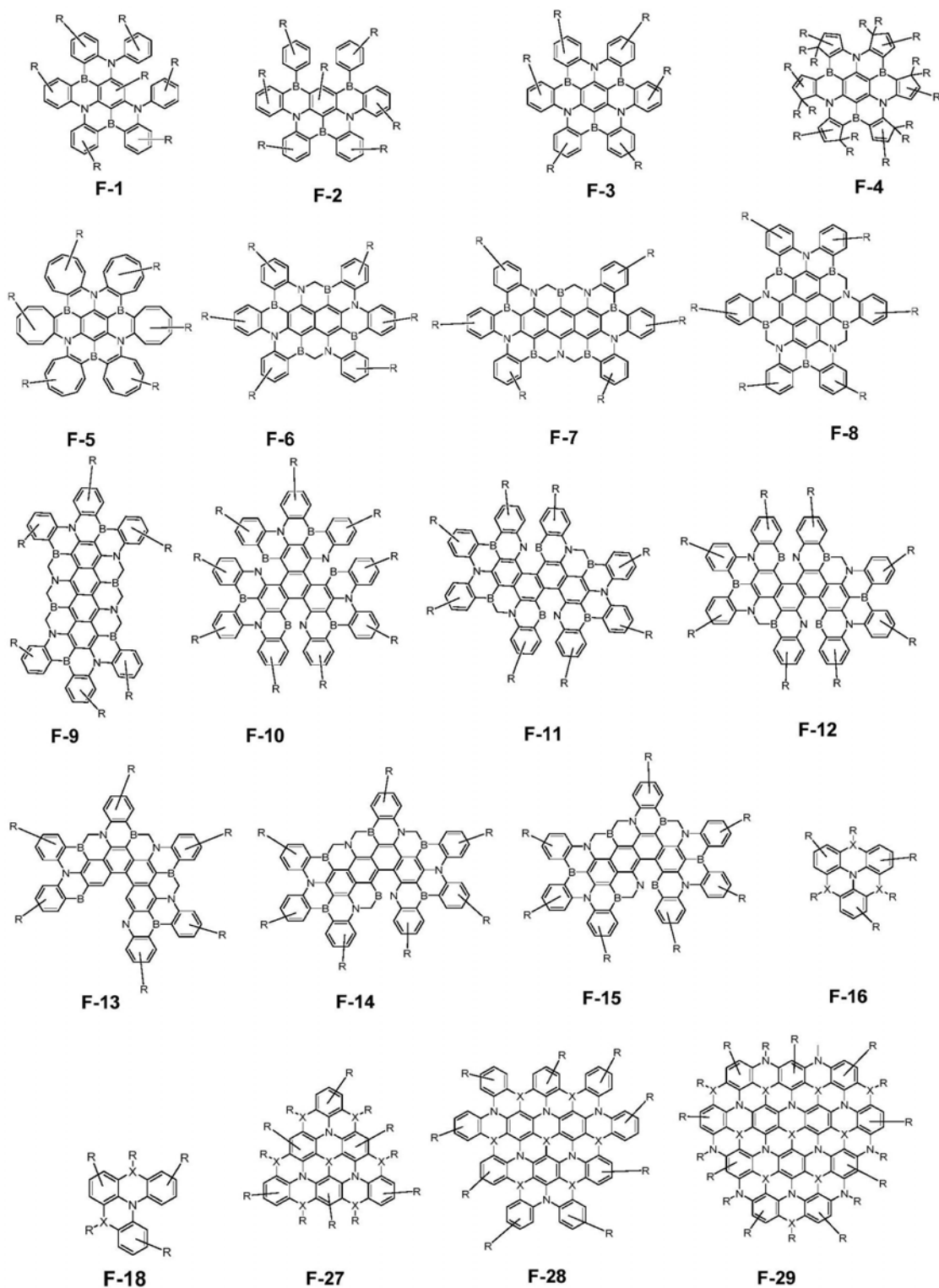
当X独立的选自P、P=O、P=S、SiR₁中的一种时,a为1-12的整数;

当上述基团存在取代基时,所述取代基分别独立地选自卤素、氰基、C₁-C₁₀的烷基、C₂-C₆的烯基、C₁-C₆的烷氧基或硫代烷氧基、C₆-C₃₀的芳基、C₃-C₃₀的杂芳基中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,相邻的X、A、M¹、M²中的三个连接成含有两个杂原子的六元环;

所述杂原子选自B、P、Si、O、S、N、Se中的两种。

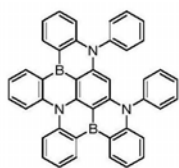
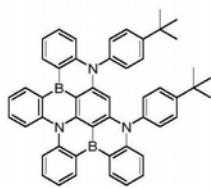
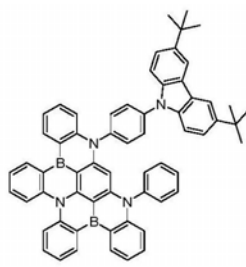
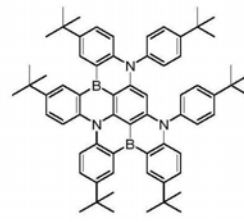
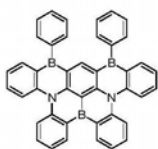
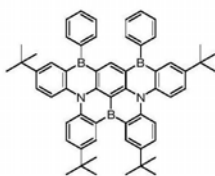
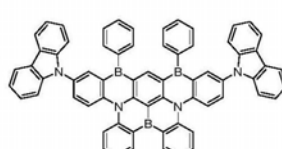
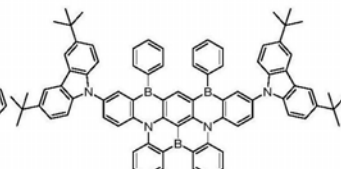
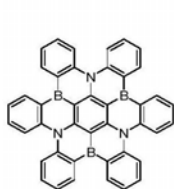
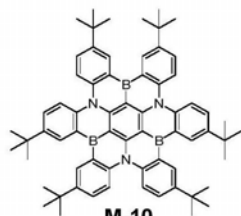
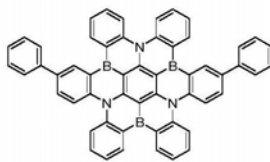
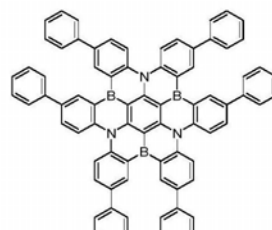
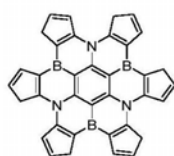
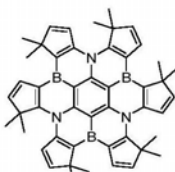
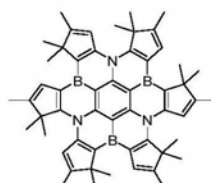
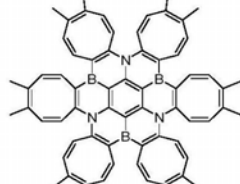
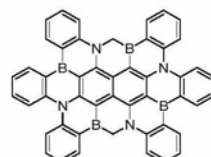
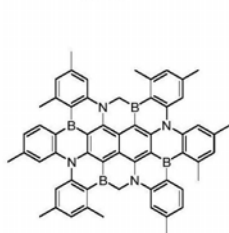
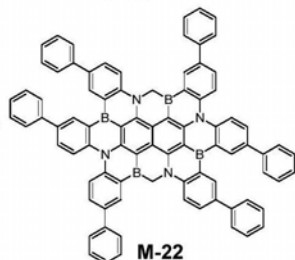
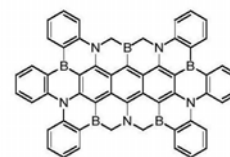
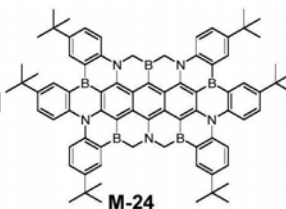
3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述共振型热活化延迟荧光材料为具有如下通式之一的化合物:

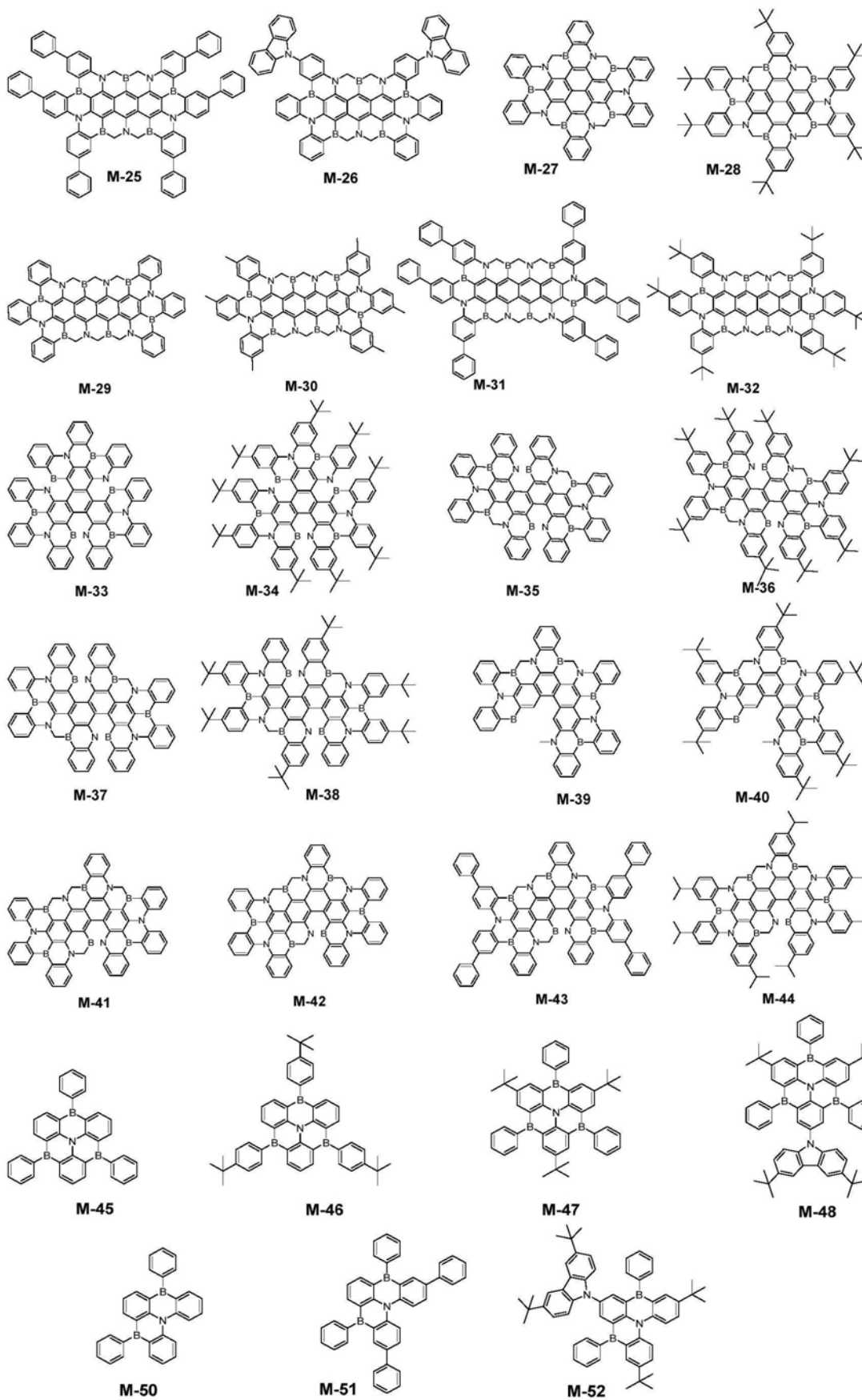


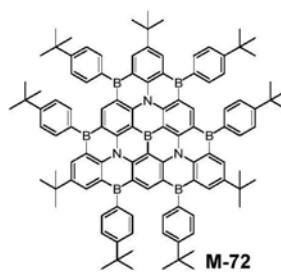
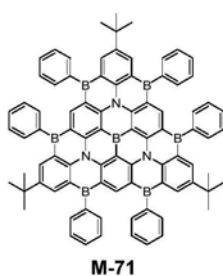
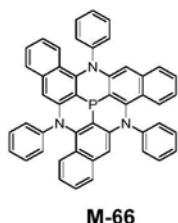
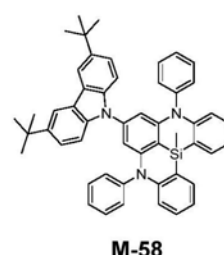
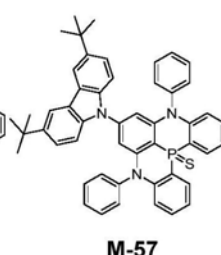
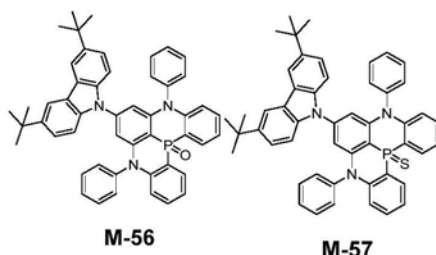
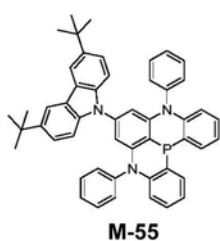
其中,R分别独立地选自氢、卤素、氰基、 C_1-C_{10} 的烷基、 C_2-C_6 的烯基、 C_1-C_6 的烷氧基或硫代烷氧基、 C_6-C_{30} 的芳基、 C_3-C_{30} 的杂芳基中的一种或多种;

Y独立的选自O、S、Se。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述共振型热活化延迟荧光材料为具有如下所示结构之一的化合物:

**M-1****M-2****M-3****M-4****M-5****M-6****M-7****M-8****M-9****M-10****M-11****M-12****M-13****M-14****M-15****M-16****M-17****M-18****M-19****M-20****M-21****M-22****M-23****M-24**





5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述激基复合物包括电子给体型材料和电子受体型材料。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述电子给体型材料为含咔唑基、芳氨基、硅基、苄基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基中至少一种基团的具有空穴传输性质的化合物;

和/或所述电子受体型材料为含有吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、邻菲罗啉基、砷基、庚嗪基、噁二唑基、氰基、二苯基磷酰基中至少一种基团的具有电子传输性质的化合物。

7. 根据权利要求5或6所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述激基复合物中,所述电子给体型材料与所述电子受体型材料的质量比为1:9~9:1。

8. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述激基复合物在所述有机发光层中的质量占比为1wt%-99wt%;

和/或所述共振型热活化延迟荧光材料在所述有机发光层中的质量占比为0.1wt%-50wt%。

9. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求1-8任一项所述的有机电致发光器件。

一种有机电致发光器件和显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光器件和显示装置,属于有机电致发光技术领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(Organic Light Emitting Diode,简称:OLED),是一种通过电流驱动而达到发光目的的器件,其主要特性来自于其中的有机发光层,当施加适当电压后,电子和空穴会在有机发光层中结合产生激子并根据有机发光层的特性发出不同波长的光。现阶段中,发光层由主体材料和掺杂染料构成,而染料多选自传统荧光材料、传统磷光材料。具体地,传统荧光材料具有无法利用三重态激子的缺陷,传统磷光材料虽然可以通过引入重金属原子,例如铱或铂,实现单重态激子跃迁至三重态而达到100%的能量使用效率,但是铱或铂等重金属非常稀缺,成本昂贵且极易造成环境污染,因此磷光材料也无法成为染料的首选。

[0003] 热活化延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence,简称:TADF)材料与磷光材料和传统荧光材料相比,能够通过吸收环境热量实现三重态激子向单重态的反向系间窜跃,进而从单重态发出荧光,从而实现激子的100%利用,并且无需借助任何重金属。因此,目前主要通过主体材料掺杂TADF材料来实现100%的能量使用效率。但是,大多数TADF材料自身也存在一定的缺陷,例如发光光谱过宽、器件滚降大、寿命短。

发明内容

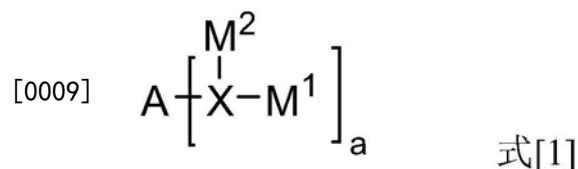
[0004] 本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置,该器件的有机发光层以激基复合物作为主体材料敏化共振型TADF染料发光,从而克服现阶段使用传统TADF材料发光导致的器件寿命短、效率滚降大、色纯度差的缺陷。

[0005] 本发明提供一种有机电致发光器件,包括有机发光层,所述有机发光层包括主体材料以及共振型热活化延迟荧光材料;

[0006] 所述主体材料为激基复合物;

[0007] 所述激基复合物的单重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的单重态能级,所述激基复合物的三重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的三重态能级。

[0008] 可选地,所述共振型热活化延迟荧光材料具有式[1]所示的结构:



[0010] 其中,X独立的选自B、P、P=O、P=S、SiR₁中的一种;R₁选自为氢、取代或未取代的C₁-C₃₆的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基;

[0011] A选自取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基氨基;

[0012] M^1 和 M^2 各自独立的选自H、取代或未取代的 C_1 - C_{36} 的烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 的芳基、取代或未取代的 C_3 - C_{30} 的杂芳基；

[0013] 相邻的X、A、 M^1 、 M^2 中的至少三个连接成环且所述环中包括X；

[0014] a为1-12的整数；优选地，a为1-6的整数；

[0015] 当上述基团存在取代基时，所述取代基分别独立地选自卤素、氰基、 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_2 - C_6 的烯基、 C_1 - C_6 的烷氧基或硫代烷氧基、 C_6 - C_{30} 的芳基、 C_3 - C_{30} 的杂芳基中的一种或多种。

[0016] 可选地，相邻的X、A、 M^1 、 M^2 中的三个连接成含有两个杂原子的六元环；

[0017] 所述杂原子选自B、P、Si、O、S、N、Se中的两种。

[0018] 可选地，所述共振型热活化延迟荧光材料的分子量为200-2000。

[0019] 可选地，所述共振型热活化延迟荧光材料为本发明中通式(F-1)-(F-29)之一所示的化合物，通式(F-1)-(F-29)中，R分别独立地选自氢、卤素、氰基、 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_2 - C_6 的烯基、 C_1 - C_6 的烷氧基或硫代烷氧基、 C_6 - C_{30} 的芳基、 C_3 - C_{30} 的杂芳基中的一种或多种；Y独立的选自O、S、Se。

[0020] 可选地，所述共振型热活化延迟荧光材料为本发明(M-1)-(M-72)之一所示的化合物。

[0021] 可选地，所述激基复合物包括电子给体型材料和电子受体型材料。

[0022] 可选地，所述电子给体型材料为含呋唑基、芳氨基、硅基、苄基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基中至少一种基团的具有空穴传输性质的化合物。

[0023] 可选地，所述电子受体型材料为含有吡啶基、噻啶基、三嗪基、咪唑基、邻菲罗啉基、砷基、庚嗪基、噁二唑基、氰基、二苯基膦酰基中至少一种基团的具有电子传输性质的化合物。

[0024] 可选地，所述激基复合物中，所述电子给体型材料与所述电子受体型材料的质量比为1:9~9:1。

[0025] 可选地，所述激基复合物在所述有机发光层中的质量占比(掺杂浓度)为1wt%-99wt%。

[0026] 可选地，所述共振型热活化延迟荧光材料在所述有机发光层中的质量占比(掺杂浓度)为0.1wt%-50wt%。

[0027] 本发明还提供一种显示装置，包括上述任一所述的有机电致发光材料。

[0028] 本发明的有机电致发光器件采用激基复合物作为主体材料来敏化共振型TADF材料发光。当空穴和电子复合后，激基复合物的单重态激子和三重态激子都能加以利用并分别传递给共振型TADF材料的单重态和三重态能级。同时，由于共振型TADF材料能够发生反系间窜越，因此能够同时利用单重态激子和从三重态跃迁至自身单重态的激子进行发光。另外，由于主体材料激基复合物能够将自身的一部分三重态能量转化为单重态，抑制了Dexter能量传递过程，促进了Föster能量传递，因此，在有效提高了本发明有机电致发光器件的发光效率的同时也降低高亮度下由于三重态寿命过长导致的效率滚降。而且激基复合物作为主体材料的同时还能够平衡载流子在发光层的传输，拓宽激子的复合区域，进而进一步降低效率滚降。同时，本发明采用的共振型TADF材料不存在明显的分子内电子转移，因此有利于光谱的窄化，提高器件的色纯度。

附图说明

[0029] 图1为本发明的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0030] 图1为本发明的有机电致发光器件的结构示意图,如图1所示,本发明的有机电致发光器件包括在基板1上依次沉积的阳极2、空穴传输区3、有机发光层4、电子传输区5以及阴极6。

[0031] 具体地,基板1可以采用具有机械强度、热稳定性、防水性、透明度优异的玻璃或聚合物材料。此外,作为显示器用的基板1上也可以带有薄膜晶体管(TFT)。

[0032] 阳极2可以通过在基板1上溅射或者沉积阳极材料的方式来形成,其中,阳极材料可以采用铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等氧化物透明导电材料和它们的任意组合;阴极6可以采用镁(Mg)、银(Ag)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等金属或合金以及它们之间的任意组合。

[0033] 空穴传输区3、有机发光层4、电子传输区5以及阴极6的有机材料层可以通过真空热蒸镀、旋转涂敷、打印等方法依次制备于阳极之上。其中,用作有机材料层的化合物可以为有机小分子、有机大分子和聚合物,以及它们的组合。

[0034] 以下,对有机发光层4进行详细的介绍。

[0035] 现阶段,大多数TADF材料作为染料发光存在一定的缺陷,例如由于TADF材料存在分子内电荷转移,因此往往导致电致发光光谱过宽,光色不纯;同时由于TADF材料三重态能级较高且三重态激子寿命长,导致器件滚降大、寿命短等。此外,大多数主体材料具有单极传输的特点,导致电子和空穴在发光层传递不均衡,也引起了高亮度下严重的效率滚降,光谱稳定性较差。

[0036] 有鉴于此,本发明的有机发光层包括主体材料以及共振型热活化延迟荧光材料;主体材料为激基复合物;激基复合物的单重态能级大于共振型延迟荧光材料的单重态能级,激基复合物的三重态能级大于共振型延迟荧光材料的三重态能级。

[0037] 本发明的主体材料为激基复合物,该激基复合物具有热活化延迟荧光效应,即激基复合物的三重态激子能够通过吸收环境热量向单重态跃迁,即进行反向系间窜越。

[0038] 本发明的共振型TADF材料作为染料发光,由于共振型TADF分子多为平面芳香刚性结构,因此结构稳定。在共振型TADF分子中,不同原子的共振效果不同导致了分子的HOMO与LUMO在不同原子上存在着空间上的分离,重叠面积较小,进而导致共振型TADF的单重态和三重态的能级相差很小,因此共振型TADF材料能够发生反向系间窜越,具体地,本发明的共振型TADF的单重态和三重态的能级之差小于等于0.3eV,能够通过吸收环境热量进行反系间窜越。同时,共振型TADF分子中不存在明显的给体基团和受体基团,因此该共振型TADF分子内电荷转移较弱,稳定性高。

[0039] 在本发明中,主体材料的单重态能级大于共振型TADF的单重态能级,主体材料的三重态能级大于共振型TADF的三重态能级,因此,在有机电致发光器件在受到电激发后,由于主体材料为具有活化延迟荧光性质的激基复合物,因此主体材料的三重态激子会跃迁至主体材料的单重态,随后能量再从主体材料的单重态传递给共振型TADF的单重态,而共振型TADF的三重态激子也会发生反系间窜越至自身的单重态,最终有机电致发光器件中的单

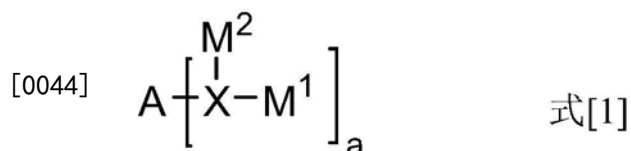
线态以及三重态能量都得到了充分利用,提升了有机电致发光器件的发光效率;同时,由于主体材料能够将自身的三重态激子转化为单重态,有效抑制了主体材料与共振型染料之间的Dexter能量传递,增加了Föster能量传递过程,因此本发明能够有效降低三重态激子的浓度,进而解决了高亮度下roll-off下降严重的问题,有效地增强了有机电致发光器件的稳定性能。

[0040] 同时,本发明采用共振型TADF作为染料进行发光,该共振型TADF分子内部不存在明显的分子内电荷转移激发态,因此能够获得较窄的发光光谱。

[0041] 本发明对有机发光层的组成进行了创新,使激基复合物作为主体材料敏化共振型TADF,不仅能够提高有机电致发光器件的寿命、降低滚降、窄化光谱,更对工业应用具有十分重要的意义。

[0042] 为了进一步降低器件的滚降效率,优选激基复合物在有机发光层中的质量占比为1wt%-99wt%;共振型热活化延迟荧光材料在有机发光层中的质量占比为0.1wt%-50wt%。

[0043] 进一步地,上述的共振型热活化延迟荧光材料具有式[1]所示的结构:



[0045] 其中,X独立的选自B、P、P=O、P=S、SiR₁中的一种;R₁选自为氢、取代或未取代的C₁-C₃₆的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基;A选自取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基氨基;M¹和M²各自独立的选自H、取代或未取代的C₁-C₃₆的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃-C₃₀的杂芳基;相邻的X、A、M¹、M²中的至少三个连接成环且所述环中包括X;a为1-12的整数;当上述基团存在取代基时,所述取代基分别独立地选自卤素、氰基、C₁-C₁₀的烷基、C₂-C₆的烯基、C₁-C₆的烷氧基或硫代烷氧基、C₆-C₃₀的芳基、C₃-C₃₀的杂芳基中的一种或多种。

[0046] 可以理解的是,当X独立的选自P=O、P=S时,P分别M¹和M²连接;当X选自SiR₁时,Si分别M¹和M²连接。

[0047] 需要强调的是,在式[1]的结构中,a个X、M¹、M²可以相互独立的选择,即包含X、M¹、M²的每个单元可以相同或不同,每个单元中的M¹、M²也可以相同或不同。并且,在本发明的共振型TADF中,至少有一个通过相邻的X、A、M¹、M²中的至少三个连接成的环且所述环中包括X。

[0048] 进一步地,在本发明式[1]所示的共振型TADF中,相邻的X、A、M¹、M²的三个连接成含有两个杂原子的六元环;所述杂原子选自B、P、Si、O、S、N、Se中的两种。

[0049] 具体地,相邻的X、A、M¹可连接成含有两个杂原子的六元环,相邻的X、A、M²可连接成含有两个杂原子的六元环,相邻的X、M¹、M²可连接成含有两个杂原子的六元环。

[0050] 可以理解的是,该六元环中的一个杂原子来自于X,即具体可以为B、P、Si,另一个杂原子选自O、S、N、Se中的一种,当杂原子为N时,由于N原子为三价,因此N原子除了与氢原子连接外,还可以与烷基取代基连接,具体的取代基为、氰基、C₁-C₁₀的烷基或环烷基、C₂-C₆的烯基或环烯基、C₁-C₆的烷氧基或硫代烷氧基、C₆-C₃₀的芳基、C₃-C₃₀的杂芳基中的一种或多

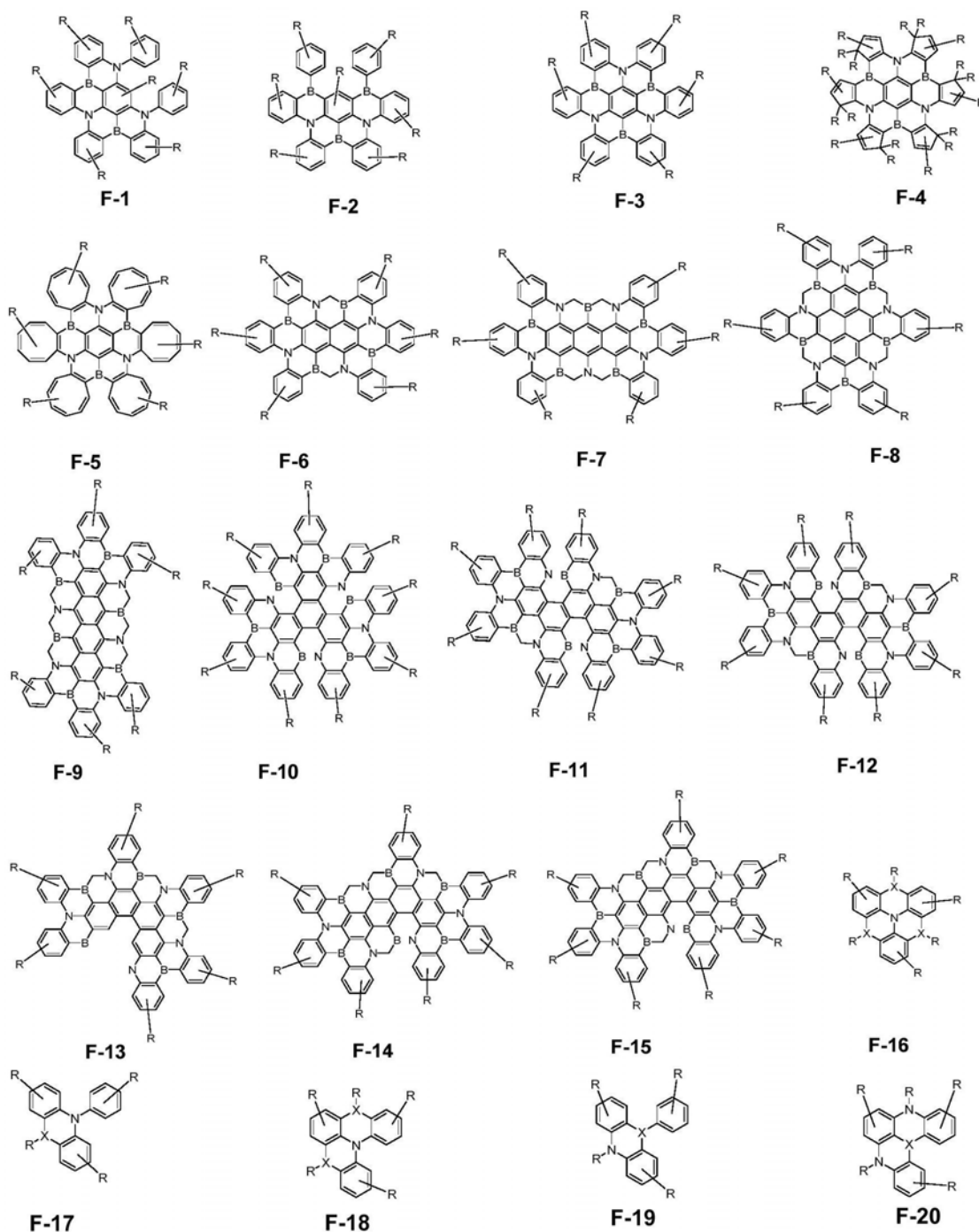
种。

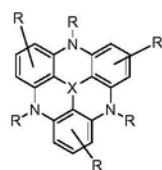
[0051] 作为优选的方案,本发明选择分子量为200-2000的共振型TADF材料作为染料,原因在于若共振型TADF材料的分子过大,在实际操作过程中不利于蒸镀。

[0052] 作为一种实现方式,可以通过将a限定为1-6的整数,即本发明的共振型TADF可以包括1-6个具有个X、M¹、M²的单元,实现对共振型TADF分子量的控制。

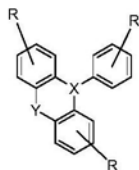
[0053] 优选地,本发明的共振型TADF材料可以具有下述通式(F-1)-(F-29)之一所示的结构:

[0054]

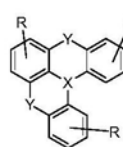




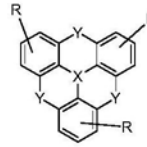
F-21



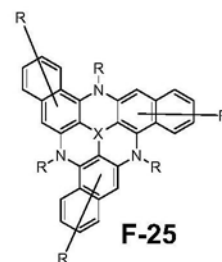
F-22



F-23

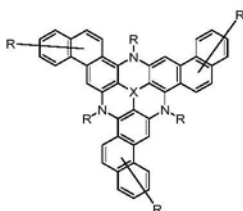


F-24

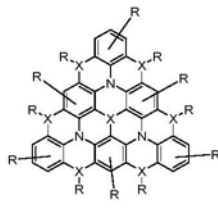


F-25

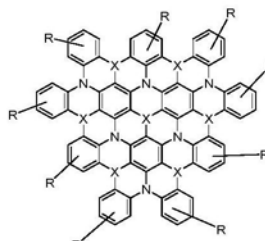
[0055]



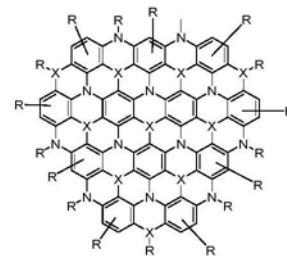
F-26



F-27



F-28

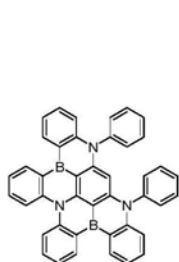


F-29

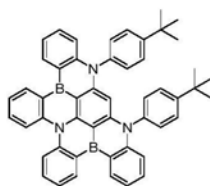
[0056] R分别独立地选自氢、卤素、氰基、C₁-C₁₀的烷基、C₂-C₆的烯基、C₁-C₆的烷氧基或硫代烷氧基、C₆-C₃₀的芳基、C₃-C₃₀的杂芳基中的一种或多种；

[0057] Y独立的选自O、S、Se。

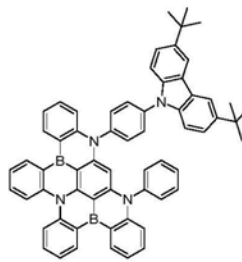
[0058] 优选地，本发明共振型热活化延迟荧光材料为具有以下结构之一的化合物：



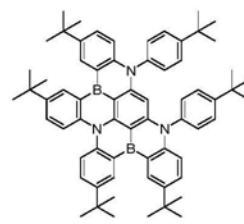
M-1



M-2

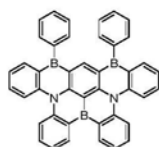


M-3

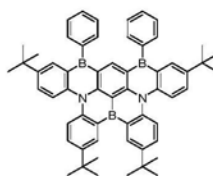


M-4

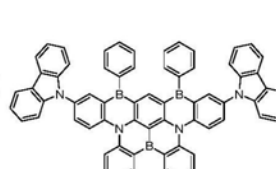
[0059]



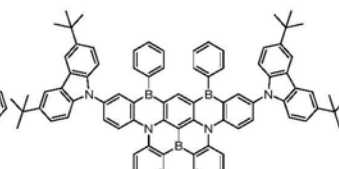
M-5



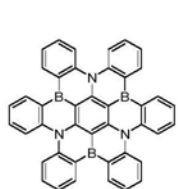
M-6



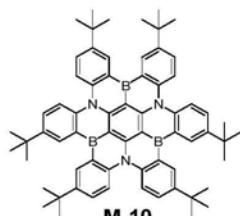
M-7



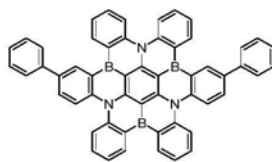
M-8



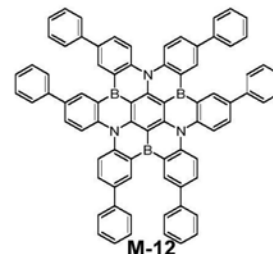
M-9



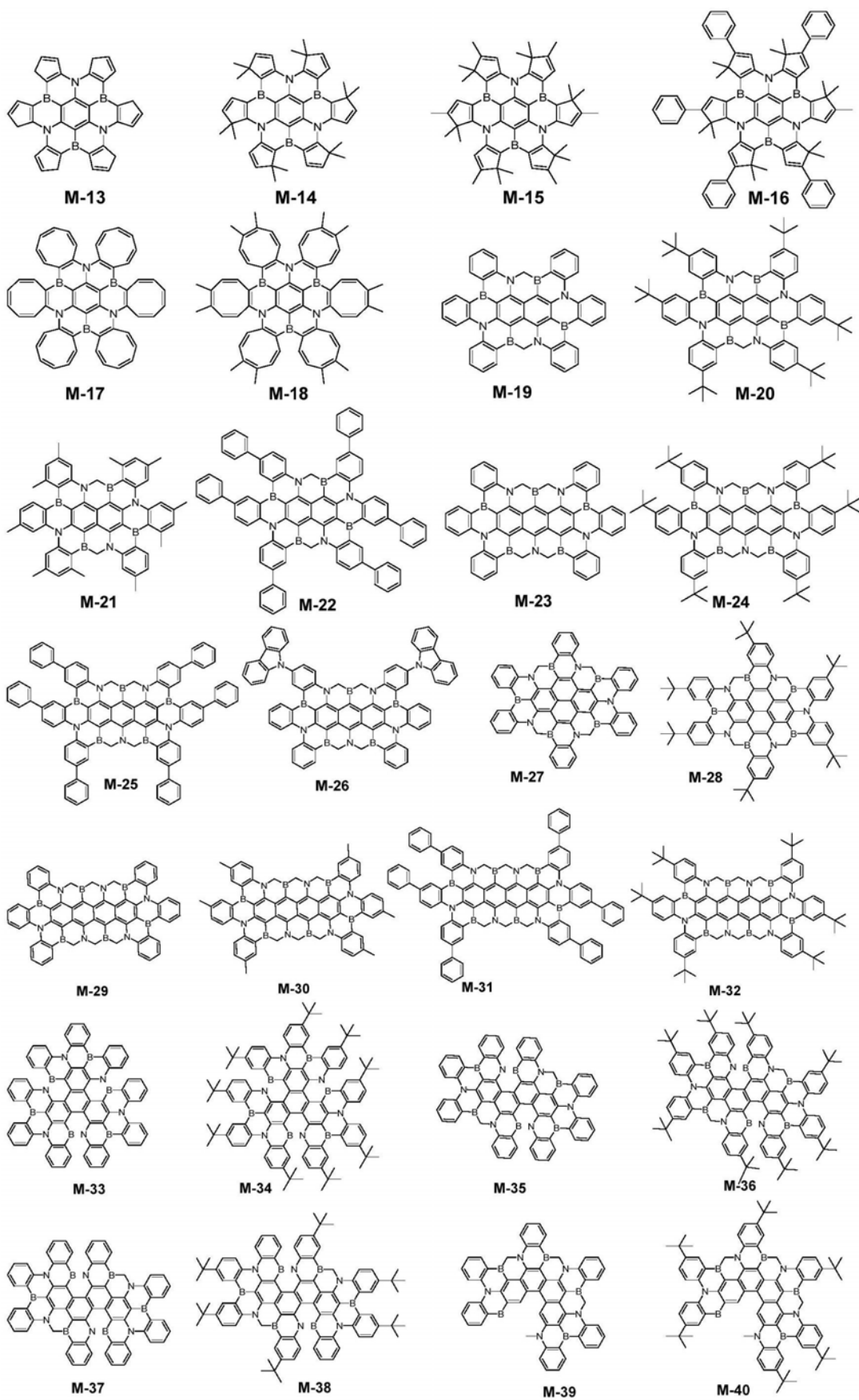
M-10

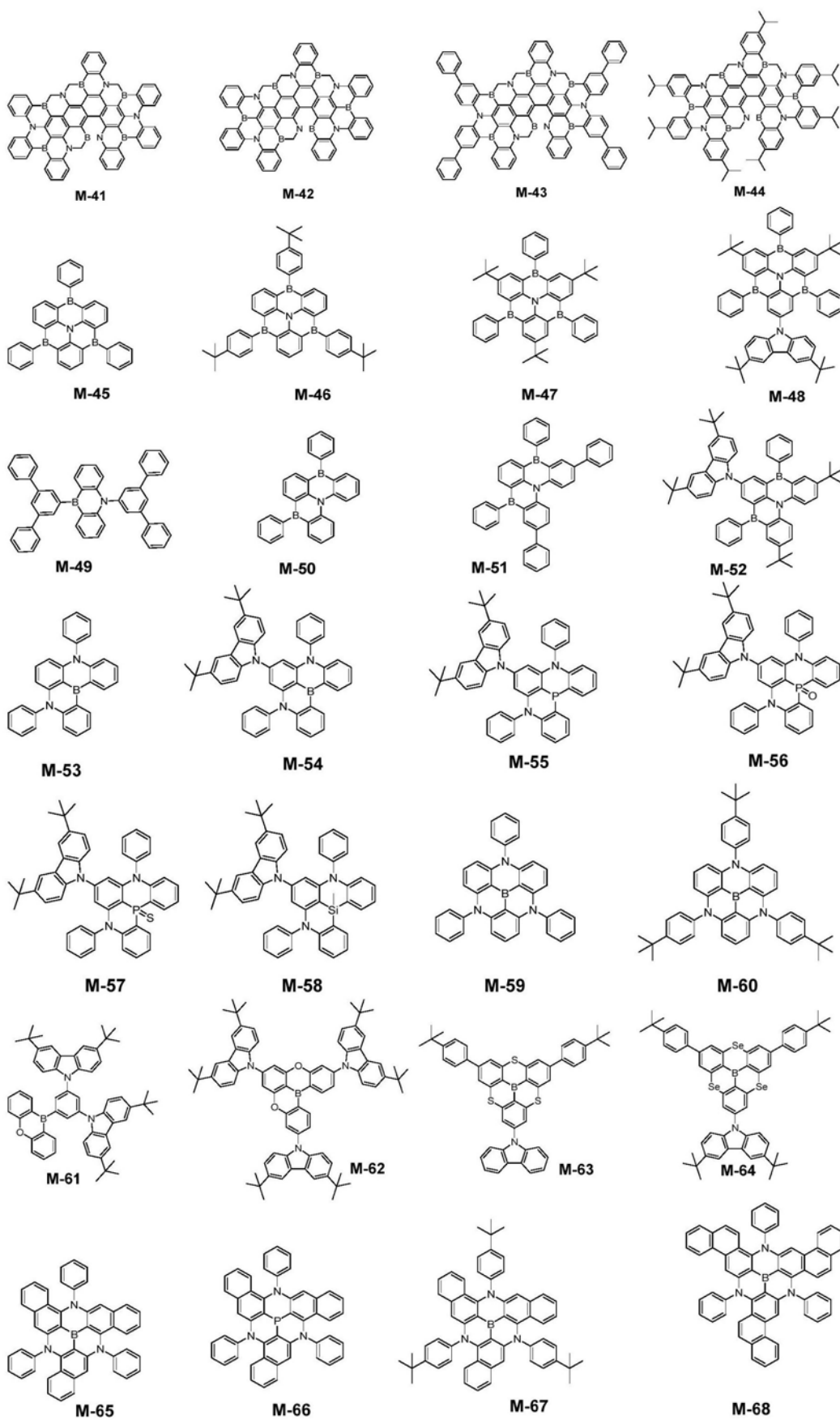


M-11



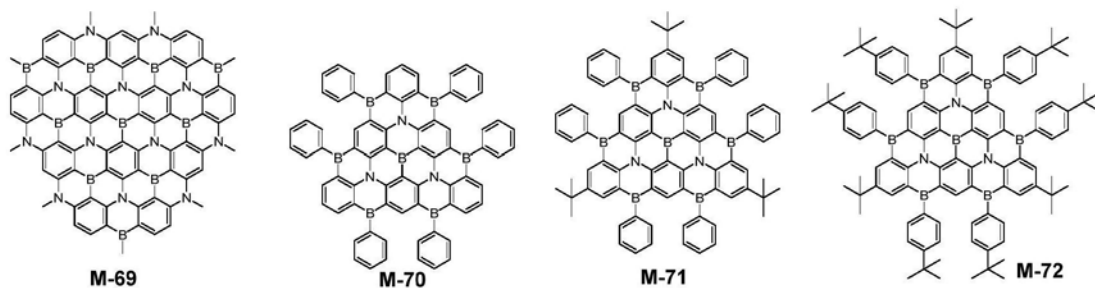
M-12





[0061]

[0062]

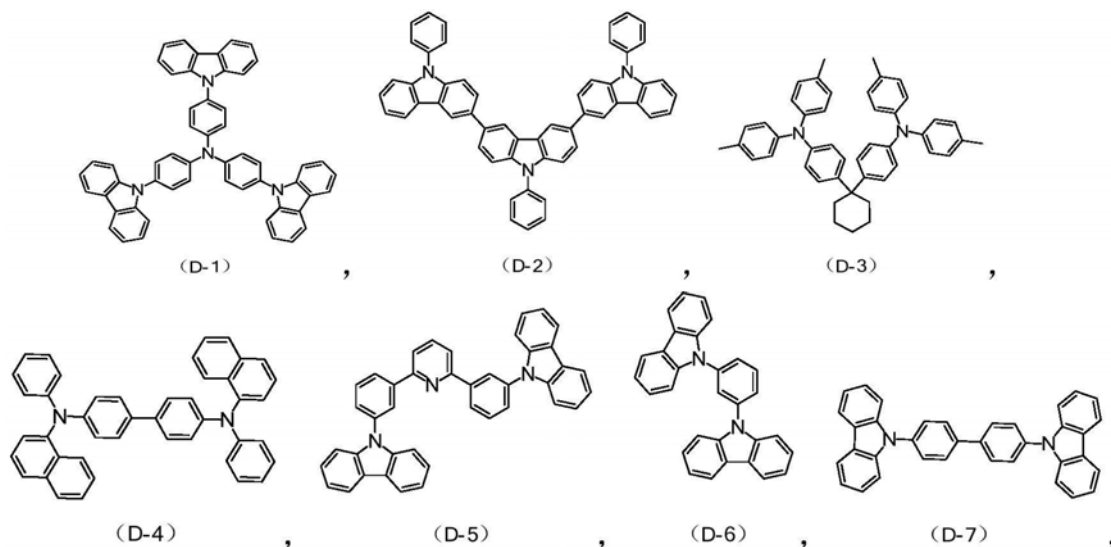


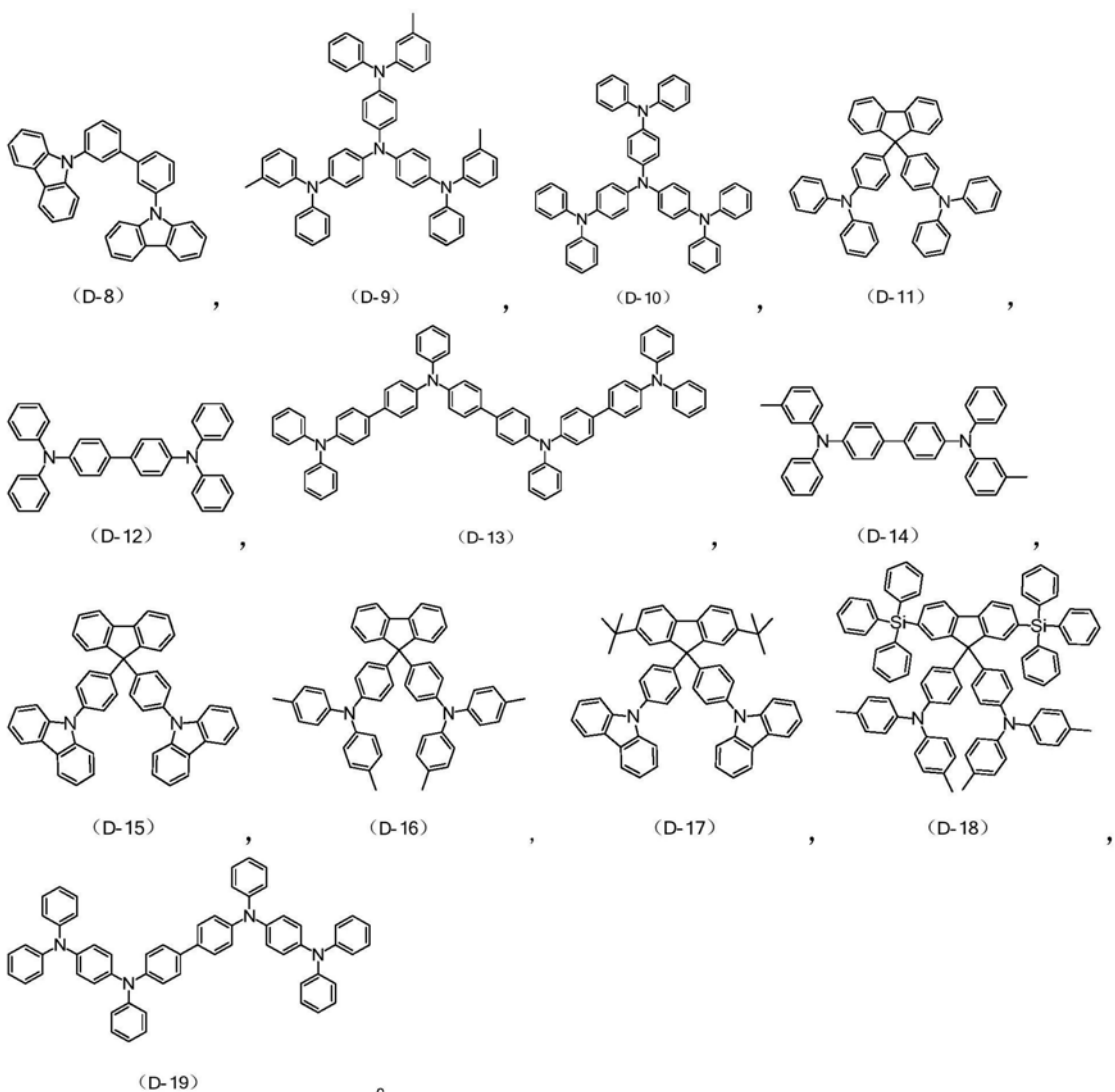
[0063] 进一步地,本发明采用的主体材料激基复合物是由空穴型材料(电子给体型材料)和电子型材料(电子受体型材料)混合组成,其中,电子受体型材料的三重态能级大于激基复合物的三重态能级,电子给体型材料的三重态能级大于激基复合物的三重态能级,电子受体型材料的单重态能级大于激基复合物的单重态能级,电子给体型材料的单重态能级大于激基复合物的单重态能级。因此,激基复合物不仅具有热活化延迟荧光效应能够有效利用自身的三重态激子,而且有机发光层中同时存在电子的给出和接收,从而能够有效地平衡载流子的传输,拓宽激子的复合区域,进而有效地降低效率滚降并且有助于维持机电致发光器件的稳定性。为了更易实现激基复合物的反系间窜越,可以优选单重态与三重态能差 $\leq 0.15\text{eV}$ 的激基复合物作为主体材料。

[0064] 其中,所述电子给体型材料为含咔唑基、芳氨基、硅基、苄基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基芳基中至少一种基团的具有空穴传输性质的化合物。

[0065] 具体地,电子给体型材料可以并且不限于选自以下结构之一所示的化合物:

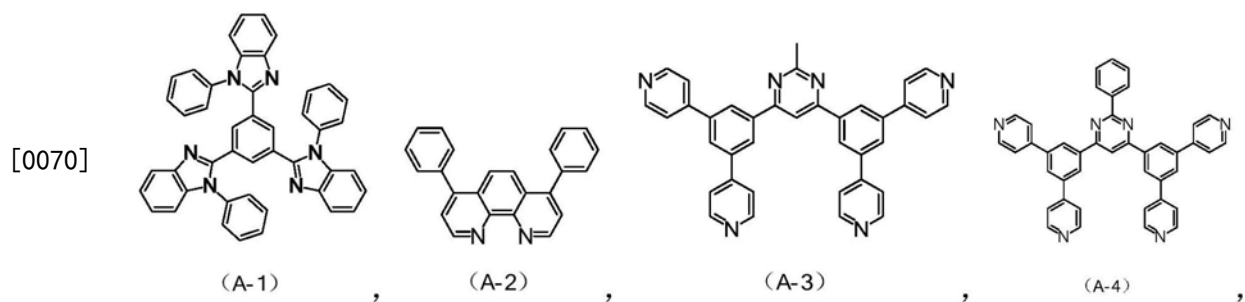
[0066]

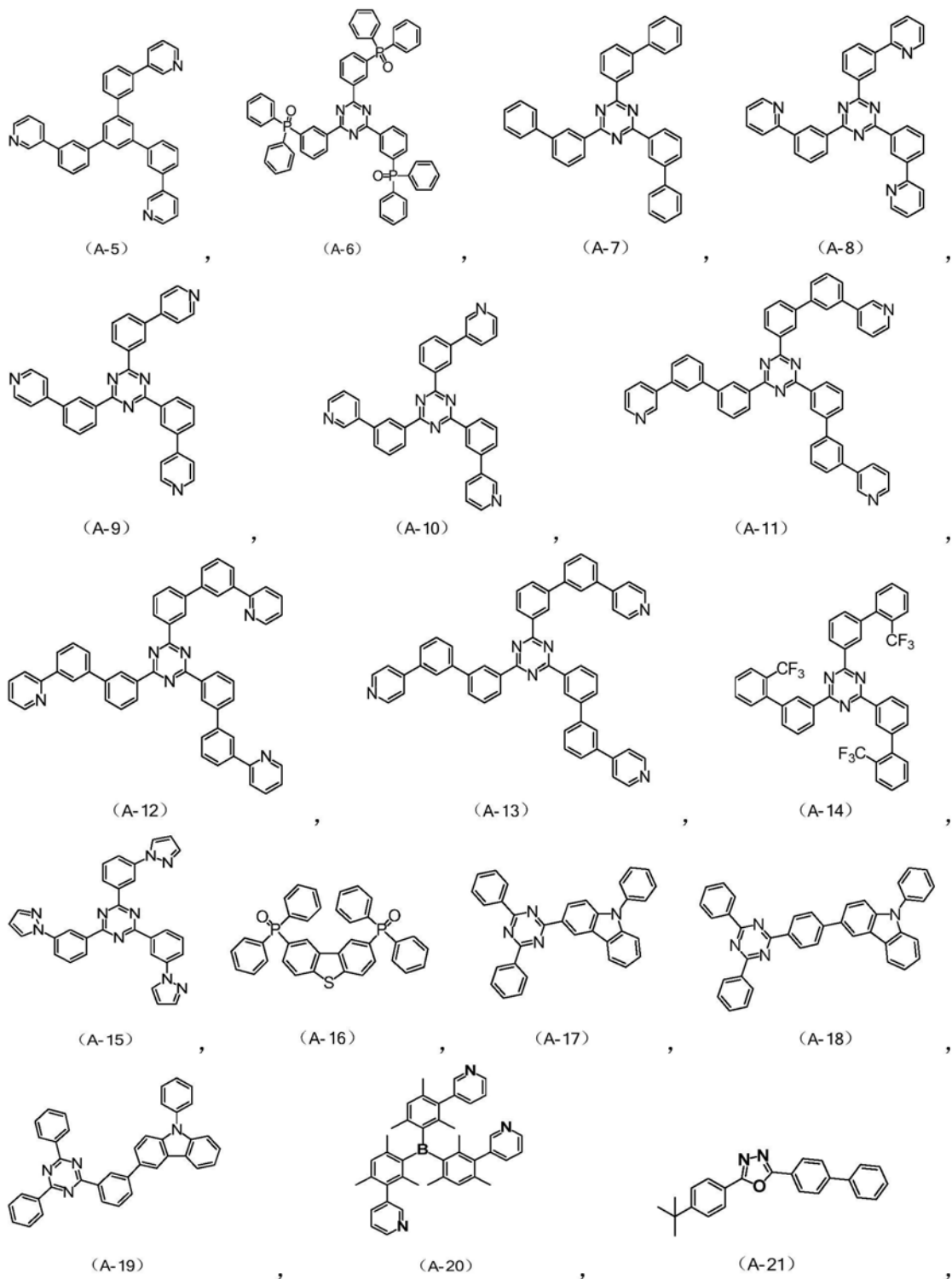


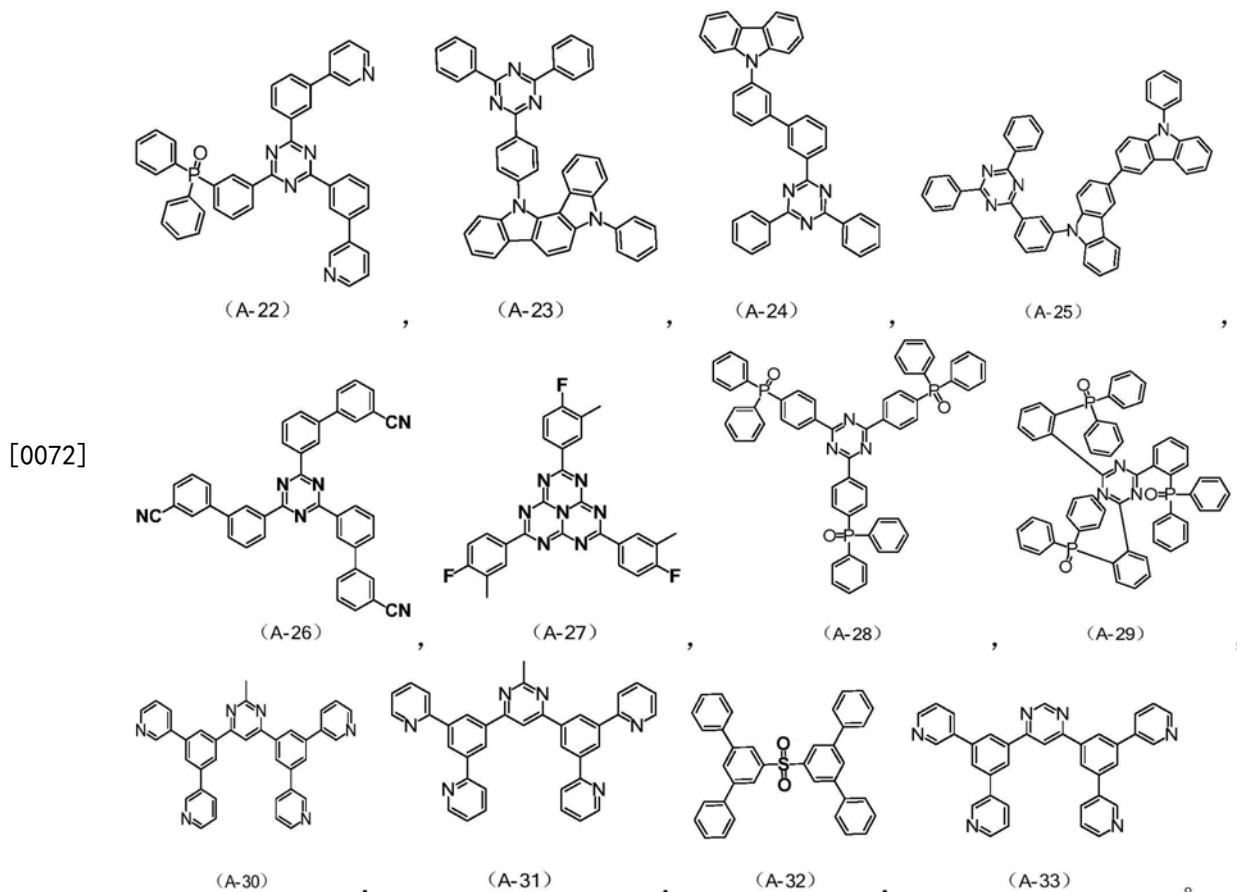


[0067] 其中,电子受体型材料为含有吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、邻菲罗啉基、砷基、庚嗪基、噁二唑基、氰基、二苯基膦酰基中至少一种基团的具有电子传输性质的化合物。

[0069] 具体地,电子受体型材料可以并且不限于选自以下结构之一所示的化合物:





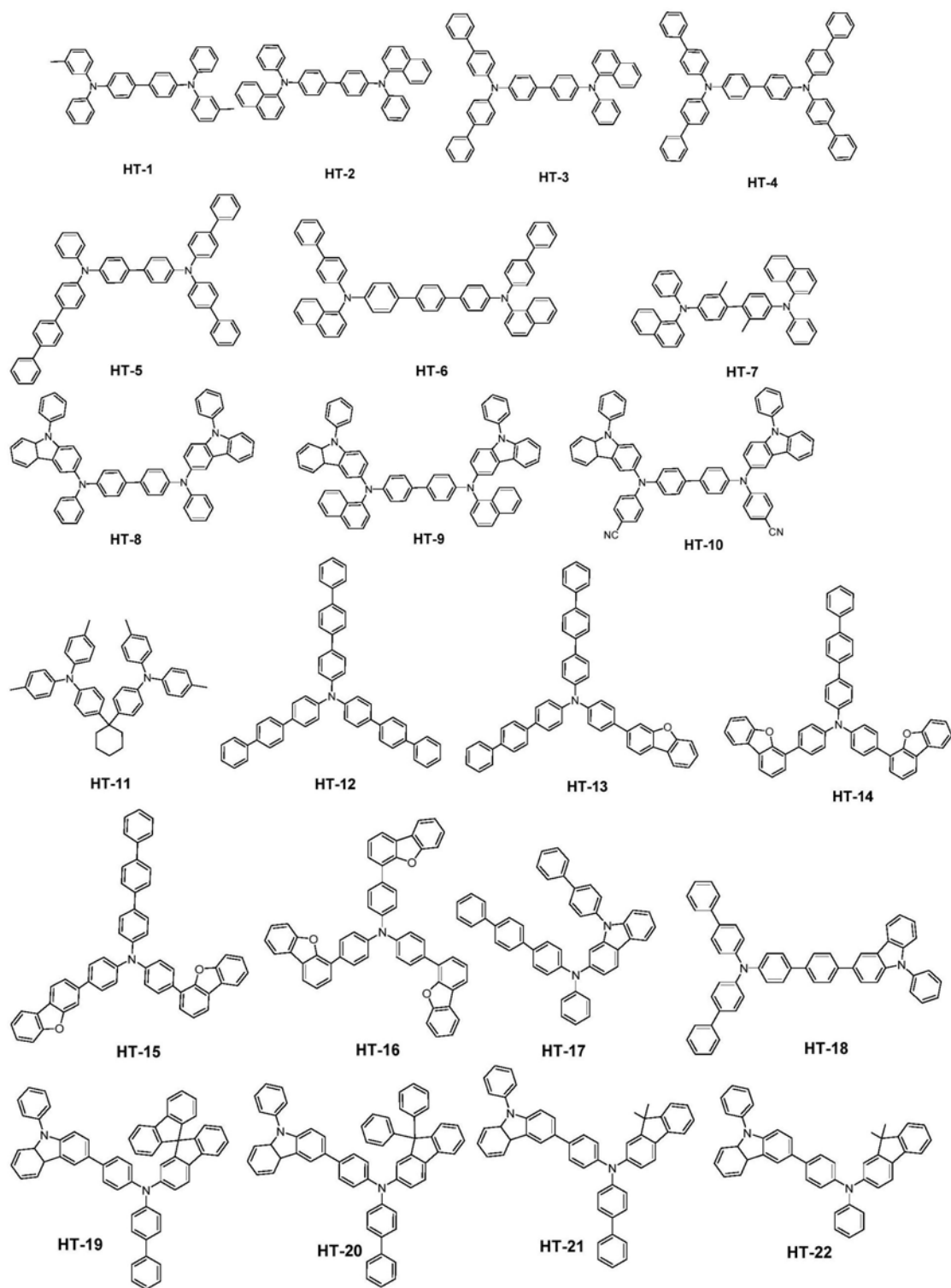


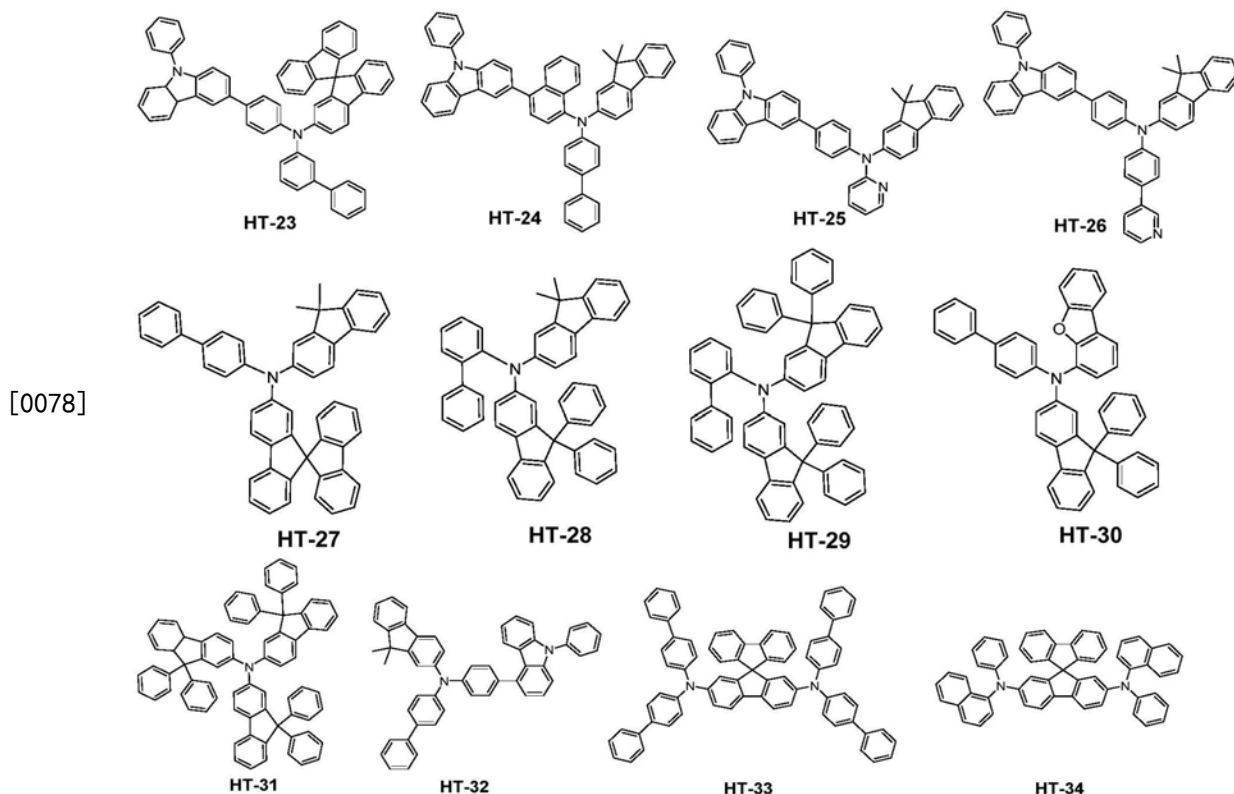
[0073] 另外,在激基复合物中,电子给体型材料与电子受体型材料的质量比为1:9~9:1。该掺杂比例下能够有效地平衡空穴与载流子传输,达到双极传输的效果,进而优化器件的滚降以及寿命。

[0074] 依然参考图1,对本发明的空穴传输区3、电子传输区5以及阴极6进行介绍。空穴传输区3位于阳极2和有机发光层4之间。空穴传输区3可以为单层结构的空穴传输层(HTL),包括只含有一种化合物的单层空穴传输层和含有多种化合物的单层空穴传输层。空穴传输区也3可以为包括空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)中的至少一层的多层结构。

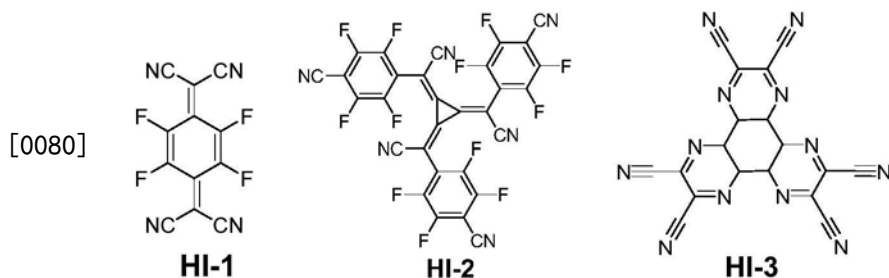
[0075] 空穴传输区3的材料(包括HIL、HTL以及EBL)可以选自、但不限于酞菁衍生物如CuPc、导电聚合物或含导电掺杂剂的聚合物如聚苯撑乙烯、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)、聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(Pani/PSS)、芳香胺衍生物。

[0076] 其中,芳香胺衍生物如下面HT-1至HT-34所示的化合物。若空穴传输区3的材料为芳香胺衍生物,可以为HT-1至HT-34所示的化合物的一种或多种。



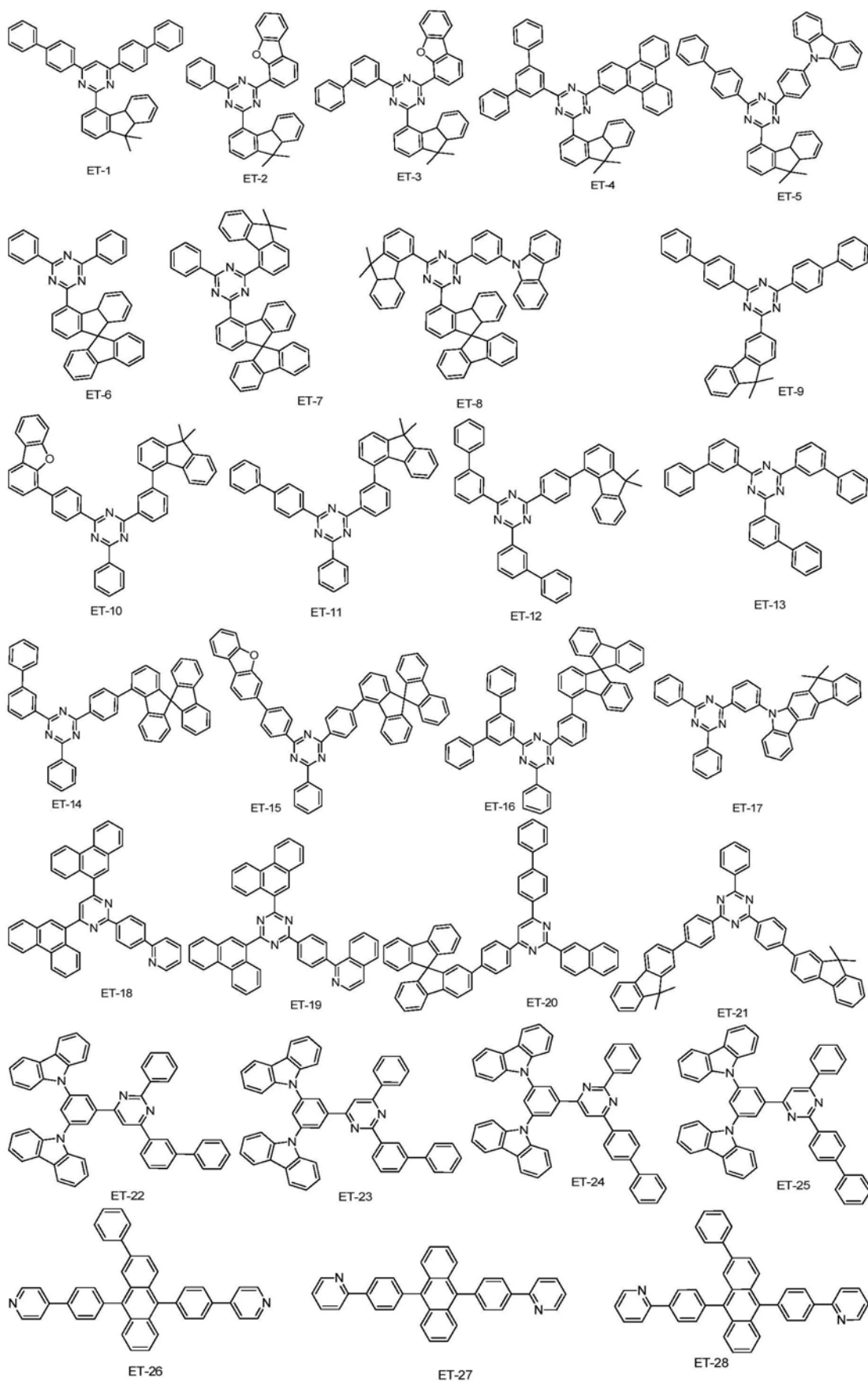


[0079] 空穴注入层位于阳极2和空穴传输层之间。空穴注入层可以是单一化合物材料,也可以是多种化合物的组合。例如,空穴注入层可以采用上述HT-1至HT-34的一种或多种化合物,或者采用下述HI1-HI3中的一种或多种化合物;也可以采用HT-1至HT-34的一种或多种化合物掺杂下述HI1-HI3中的一种或多种化合物。

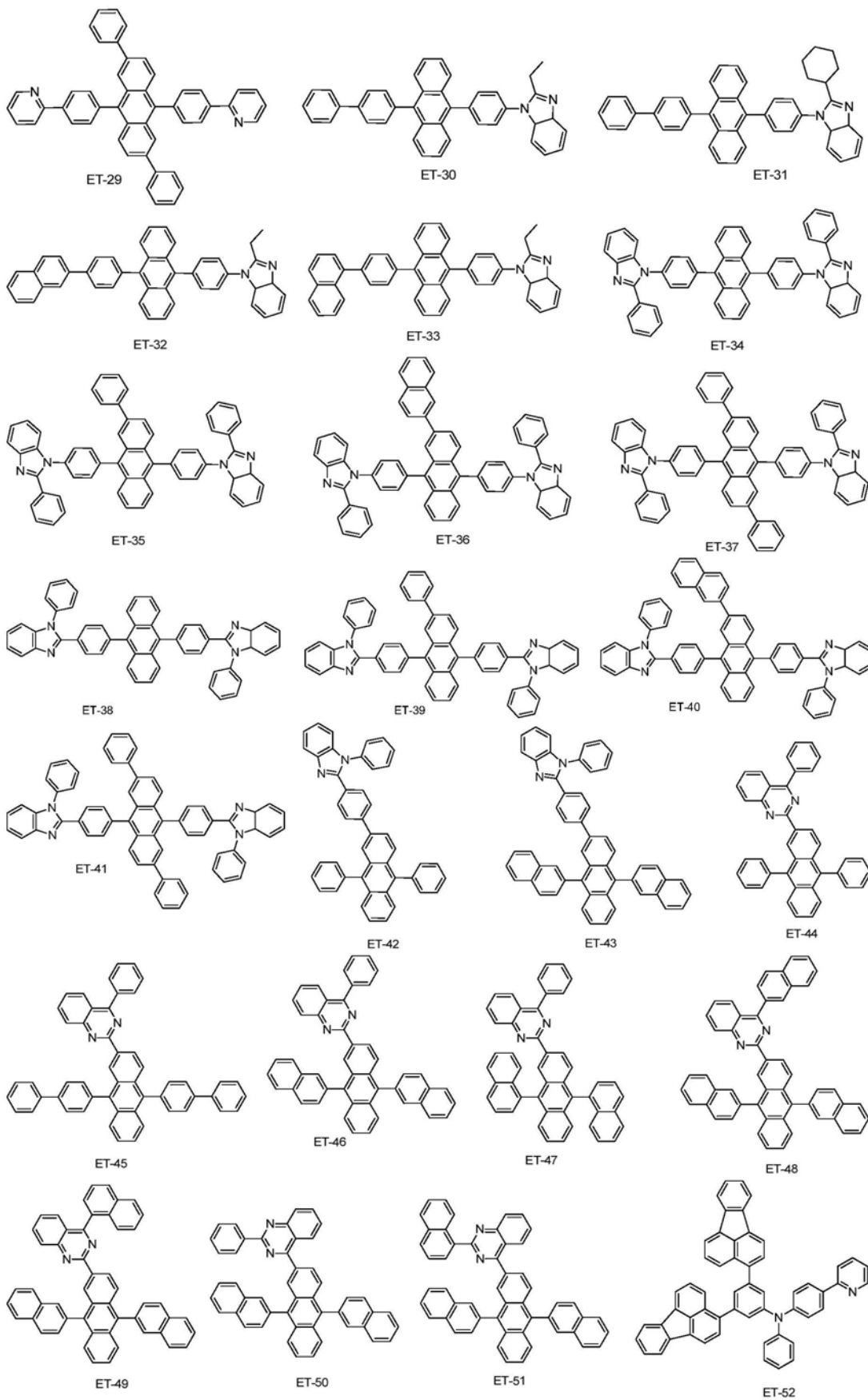


[0081] 电子传输区5可以为单层结构的电子传输层(ETL),包括只含有一种化合物的单层电子传输层和含有多种化合物的单层电子传输层。电子传输区5也可以为包括电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)中的至少一层的多层结构。

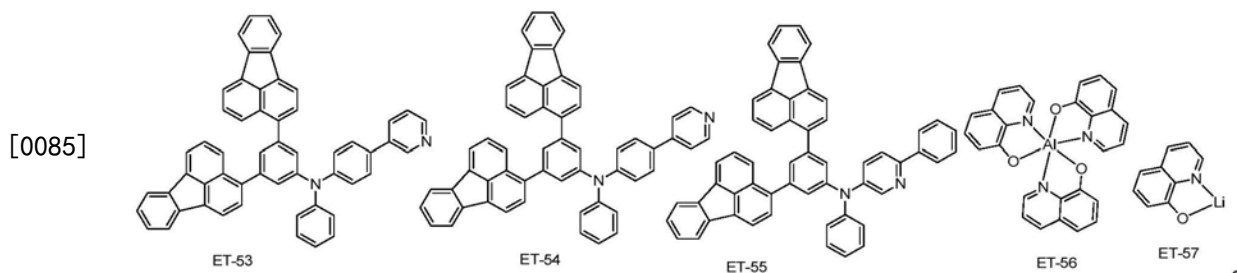
[0082] 本发明的一方面,电子传输层材料可以选自、但不限于以下所罗列的ET-1至ET-57的一种或多种的组合。



[0083]



[0084]



[0086] 发光器件的结构中还可以包括位于电子传输层与阴极6之间的电子注入层,电子注入层材料包括但不限于以下罗列的一种或多种的组合。

[0087] LiQ, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, Cs₂CO₃, BaO, Na, Li, Ca。

[0088] 上述各层的厚度可以采用本领域中的这些层的常规厚度。

[0089] 本发明还提供该有机电致发光器件的制备方法,以图1为例说明,包括在基板1上依次沉积阳极2、空穴传输区3、有机发光层4、电子传输区5、阴极6,然后封装。其中,在制备有机发光层4时,通过电子给体型材料源、电子受体型材料源和共振型TADF材料源共同蒸镀的方法形成有机发光层4。

[0090] 具体地,本发明的有机电致发光器件的制备方法包括以下步骤:

[0091] 1、将涂布了阳极材料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:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面;

[0092] 2、把上述带有阳极的玻璃板置于真空腔内,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空穴注入层,蒸镀速率为0.1-0.5nm/s;

[0093] 3、在空穴注入层之上真空蒸镀空穴传输层,蒸镀速率为0.1-0.5nm/s,

[0094] 4、在空穴传输层之上真空蒸镀器件的发光层,发光层包括主体材料和共振型TADF染料,利用多源共蒸的方法,调节主体材料的蒸镀速率和染料的蒸镀速率使染料达到预设掺杂比例;

[0095] 5、在有机发光层之上真空蒸镀器件的电子传输层材料,其蒸镀速率为0.1-0.5nm/s;

[0096] 6、在电子传输层上以0.1-0.5nm/s真空蒸镀LiF作为电子注入层,以0.5-1nm/s真空蒸镀Al层作为器件的阴极。

[0097] 本发明实施例还提供一种显示装置,所述显示装置包括如上述提供的有机电致发光器件。该显示装置具体可以为OLED显示器等显示器件,以及包括该显示器件的电视、数码相机、手机、平板电脑等任何具有显示功能的产品或者部件。该显示装置与上述有机电致发光器件相对于现有技术所具有的优势相同,在此不再赘述。

[0098] 以下通过具体实施例对本发明的有机电致发光器件进行进一步的介绍。

[0099] 实施例1

[0100] 本实施例的器件结构如下所示:

[0101] IT0/HI-2 (10nm)/HT-27 (40nm)/(D-1:A-6=1:9):20wt%M-20 (30nm)/ET-53 (30nm)/LiF (0.5nm)/Al (150nm)

[0102] 其中,阳极为IT0;空穴注入层的材料为HI-2,一般总厚度为5-30nm,本实施例为10nm;空穴传输层的材料为HT-27,总厚度一般为5-50nm,本实施例为40nm;有机发光层的主

体材料为激基复合物,其中D-1与A-6的质量比为1:9,染料为共振型TADF材料M-20且掺杂浓度为20wt%,有机发光层的厚度一般为1-60nm,本实施例为30nm;电子传输层的材料为ET-53,厚度一般为5-30nm,本实施例为30nm;电子注入层及阴极材料选择LiF (0.5nm) 和金属铝(150nm)。

[0103] 另外,主体材料的单重态与三重态能级差 ΔE_{ST} 以及共振型TADF染料的单重态与三重态能级差 ΔE_{ST} 如表1所示。

[0104] 实施例2

[0105] 本实施例的器件结构如下所示:

[0106] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-1:A-6=4:6) :20wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0107] 实施例3

[0108] 本实施例的器件结构如下所示:

[0109] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-1:A-6=5:5) :20wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0110] 实施例4

[0111] 本实施例的器件结构如下所示:

[0112] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-1:A-6=6:4) :20wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0113] 实施例5

[0114] 本实施例的器件结构如下所示:

[0115] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-1:A-6=1:9) :35wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0116] 实施例6

[0117] 本实施例的器件结构如下所示:

[0118] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-1:A-10=2:8) :17wt%M-24 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0119] 实施例7

[0120] 本实施例的器件结构如下所示:

[0121] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-16:A-11=3:7) :0.6wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0122] 实施例8

[0123] 本实施例的器件结构如下所示:

[0124] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-2:A-11=5:5) :40wt%M-32 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0125] 实施例9

[0126] 本实施例的器件结构如下所示:

[0127] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-1:A-13=4.5:5.5) :1wt%M-32 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0128] 实施例10

[0129] 本实施例的器件结构如下所示：

[0130] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-1:A-17=9:1):5wt%M-40 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0131] 实施例11

[0132] 本实施例的器件结构如下所示：

[0133] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-3:A-26=6:4):25wt%M-44 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0134] 实施例12

[0135] 本实施例的器件结构如下所示：

[0136] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-9:A-28=5.5:4.5):30wt%M-62 (30nm) /ET-

[0137] 53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0138] 实施例13

[0139] 本实施例的器件结构如下所示：

[0140] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-18:A-31=5.5:4.5):10wt%M-72 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0141] 实施例14

[0142] 本实施例的器件结构如下所示：

[0143] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-9:A-14=5.5:4.5):6wt%M-16 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0144] 实施例15

[0145] 本实施例的器件结构如下所示：

[0146] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-13:A-18=5.5:4.5):12wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0147] 实施例16

[0148] 本实施例的器件结构如下所示：

[0149] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-17:A-33=5.5:4.5):15wt%M-28 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0150] 实施例17

[0151] 本实施例的器件结构如下所示：

[0152] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-18:A-17=5.5:4.5):8wt%M-54 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0153] 实施例18

[0154] 本实施例的器件结构如下所示：

[0155] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-9:A-31=5.5:4.5):9wt%M-56 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0156] 实施例19

[0157] 本实施例的器件结构如下所示：

[0158] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-13:A-30=5.5:4.5):10wt%M-66 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0159] 实施例20

[0160] 本实施例的器件结构如下所示：

[0161] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-17:A-31=5.5:4.5) :5wt%M-71 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0162] 对比例1

[0163] 本对比例的器件结构如下所示：

[0164] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) /D-1:10wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0165] 对比例2

[0166] 本对比例的器件结构如下所示：

[0167] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) /D-1:50wt%A-6 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0168] 对比例3

[0169] 本对比例的器件结构如下所示：

[0170] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) /D-2:10wt%M-32 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0171] 对比例4

[0172] 本对比例的器件结构如下所示：

[0173] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) /D-2:20wt%A-11=5:5) (30nm) /ET-53 (30nm) /

[0174] LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0175] 对比例5

[0176] 本对比例的器件结构如下所示：

[0177] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) /A-15:10wt%M-20 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0178] 对比例6

[0179] 本对比例的器件结构如下所示：

[0180] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) /A-18:10wt%M-32 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (

[0181] 0.5nm) /Al (150nm)

[0182] 对比例7

[0183] 本对比例的器件结构如下所示：

[0184] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-2:A-11=5:5) :58wt%M-40 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0185] 对比例8

[0186] 本对比例的器件结构如下所示：

[0187] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-2:A-11=5:5) :78wt%M-32 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0188] 对比例9

[0189] 本对比例的器件结构如下所示：

[0190] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-15:A=23=5:5) :10wt%M-32 (30nm) /ET-53

(30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0191] 对比例10

[0192] 本对比例的器件结构如下所示：

[0193] ITO/HI-2 (10nm) /HT-27 (40nm) / (D-15:A-24=5:5) :10wt%M-32 (30nm) /ET-53 (30nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0194] 表1

[0195]

	主体材料的 ΔE_{ST}	染料的 ΔE_{ST}
实施例 1	0.02eV	0.11eV
实施例 2	0.02eV	0.11eV
实施例 3	0.02eV	0.11eV
实施例 4	0.02eV	0.11eV
实施例 5	0.02eV	0.11eV
实施例 6	0.05eV	0.12eV
实施例 7	0.10eV	0.11eV
实施例 8	0.08eV	0.20eV
实施例 9	0.08eV	0.20eV
实施例 10	0.04eV	0.21eV
实施例 11	0.01eV	0.08eV
实施例 12	0.13eV	0.13eV
实施例 13	0.14eV	0.14eV
实施例 14	0.08eV	0.22eV
实施例 15	0.10eV	0.11eV
实施例 16	0.05eV	0.19eV
实施例 17	0.12eV	0.21eV
实施例 18	0.12eV	0.20eV

[0196]

实施例 19	0.13eV	0.14eV
实施例 20	0.14eV	0.12eV
对比例 7	0.08eV	0.21eV
对比例 8	0.08eV	0.20eV
对比例 9	0.21eV	0.20eV
对比例 10	0.25eV	0.20eV

[0197] 试验例

[0198] 1、对由上述过程制备的有机电致发光器件(实施例1-20、对比例1-10)进行如下性能测定:制备得到器件的电流、电压、亮度、发光光谱、电流效率、外量子效率等特性采用PR 655光谱扫描亮度计和Keithley K 2400数字源表系统同步测试,寿命通过MC-6000测试完成。

[0199] 2、LT90的寿命测试如下:通过设定不同的测试亮度,得出有机电致发光器件的亮度与寿命衰减曲线,从而取得器件在要求衰减亮度下的寿命数值。即设定测试亮度为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,保持恒定的电流,测量有机电致发光器件的亮度降为 $4500\text{cd}/\text{m}^2$ 的时间,单位为小时;

[0200] 上述具体测试结果见表2。

[0201]

表 2

	主体材料	染料及掺杂浓度	最大外量子效率/100%	5000cd/m ² 下外量子效率/100%	效率滚降	半峰宽	LT90 ² /h
实施例 1	D-1:A-6=1:9	20wt%M-20	17.7	16.8	9.7%	38	80
实施例 2	D-1:A-6=4:6	20wt%M-20	18.5	17.8	9.5%	38	87
实施例 3	D-1:A-6=5:5	20wt%M-20	19.1	17.8	7.9%	38	105
实施例 4	D-1:A-6=6:4	20wt%M-20	18.7	17.1	9.9%	38	85
实施例 5	D-1:A-6=1:9	35wt%M-20	18.4	16.5	11.1%	38	89
实施例 6	D-1:A-10=2:8	17wt%M-24	17.3	16.2	10.7%	36	73
实施例 7	D-16:A-11=3:7	0.6wt%M-20	20.3	18.9	12.3%	38	70
实施例 8	D-2:A-11=5:5	40wt%M-32	21.4	19.6	11.8%	35	75
实施例 9	D-1:A-13=4.5:5.5	1wt%M-32	19.3	16.5	14.5%	35	100
实施例 10	D-1:A-17=9:1	5wt%M-40	19.2	16.8	12.5%	32	121
实施例 11	D-3:A-26=6:4	25wt%M-44	21.1	19.3	12.9%	36	90
实施例 12	D-9:A-28=5.5:4.5	30wt%M-62	21.8	19.1	14.3%	34	85
实施例 13	D-18:A-31=5.5:4.5	10wt%M-72	17.6	15.8	10.2%	37	91
实施例 14	D-9:A-14=5.5:4.5	6wt%M-16	18.6	16.4	9.5%	37	85
实施例 15	D-13:A-18=5.5:4.5	12wt%M-20	18.1	16.3	10.2%	39	83
实施例 16	D-17:A-33=5.5:4.5	15wt%M-28	17.4	15.9	11.8%	40	77
实施例 17	D-18:A-17=5.5:4.5	8wt%M-54	19.3	17.6	12.9%	39	76
实施例 18	D-9:A-31=5.5:4.5	9wt%M-56	20.1	18.3	13.2%	37	90
实施例 19	D-13:A-30=5.5:4.5	10wt%M-66	17.9	15.6	11.8%	40	87

[0202]

实施例 20	D-17:A-31=5.5:4.5	5wt%M-71	18.0	16.6	10.6%	38	91
对比例 1	D-1	10wt%M-20	16.9	12.1	28.6%	40	48
对比例 2	D-1	50wt%A-6	13.5	9.9	26.1%	78	20
对比例 3	D-2	10wt%M-32	18.1	13.2	27.2%	39	39
对比例 4	D-2	20wt%A-11	11.9	9.7	18.9%	82	12
对比例 5	A-15	10wt%M-20	17.9	13.4	25.2%	39	48
对比例 6	A-18	0.8wt%M-32	19.8	14.0	29.5%	40	36
对比例 7	D-2:A-11=5:5	58wt%M-40	18.3	15.5	17.1%	35	54
对比例 8	D-2:A-11=5:5	78wt%M-32	18.7	15.8	15.6%	35	52
对比例 9	D-15:A-23=5:5	10wt%M-32	18.5	15.6	15.8%	36	43
对比例 10	D-15:A-24=5:5	10wt%M-32	17.4	14.6	16.0%	35	39

[0203] 由表2可知：

[0204] 1、与对比例1-10相比，本发明所提供的技术方案，即，有机发光层为激基复合物作为主体材料、共振型TADF作为染料时，有机电致发光器件在高亮度下效率滚降小，半峰宽较

窄进而表现出较好的色纯度,同时器件的寿命较长,其整体特性明显优于对比例1-10;

[0205] 2、根据实施例1-4可知,当激基复合物中电子给体型材料和电子受体型材料的质量比例为1:9-9:1时,器件的滚降、寿命以及峰宽具有良好的表现;当电子给体型材料和电子受体型材料的质量比例为1:1时,表现更为优异;

[0206] 3、根据对比例7-8与实施例1-20的对比可知,本发明的主体材料在有机发光层中的占比为1wt%-99wt%,共振型热活化延迟荧光材料在有机发光层中的占比为0.1wt%-50wt%时,器件在滚降、寿命以及峰宽中表现更为优越。

[0207] 4、根据对比例9-10与实施例1-20的对比可知,当本发明的激基复合物的单三重态的能级差小于等于0.15eV时,有机电致发光器件在高亮度下效率滚降小,半峰宽较窄进而表现出较好的色纯度,同时器件的寿命较长。

[0208] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,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,或者对其中部分或者全部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脱离本发明各实施例技术方案的范围。

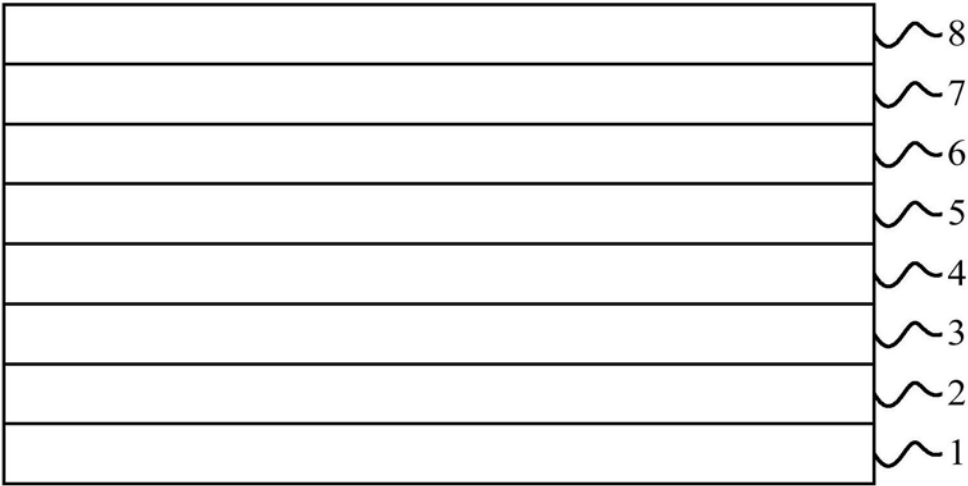


图1

专利名称(译)	一种有机电致发光器件和显示装置		
公开(公告)号	CN109346614B	公开(公告)日	2020-01-31
申请号	CN201811015674.3	申请日	2018-08-31
[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 蔡明瀚 宋晓增 李国孟		
发明人	段炼 蔡明瀚 宋晓增 李国孟		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0032 H01L51/50 H01L51/5016 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/008 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L2251/5384 H01L2251/55 H01L51/006		
代理人(译)	黄溪		
审查员(译)	陈刚		
其他公开文献	CN109346614A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置，有机电致发光器件包括有机发光层，有机发光层保包括主体材料以及共振型热活化延迟荧光材料；主体材料为激基复合物；所述激基复合物的单重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的单重态能级，所述激基复合物的三重态能级大于所述共振型延迟荧光材料的三重态能级。本发明能够克服现阶段使用传统TADF材料发光导致的器件寿命短、光谱宽的缺陷。

	8
	7
	6
	5
	4
	3
	2
	1