



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109817837 A

(43)申请公布日 2019.05.28

(21)申请号 201910098984.4

(22)申请日 2019.01.31

(71)申请人 云谷(固安)科技有限公司

地址 065500 河北省廊坊市固安县新兴产  
业示范区

(72)发明人 魏金贝 李国孟 李维维 李梦真

(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 刘会景 刘芳

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书8页 说明书22页 附图1页

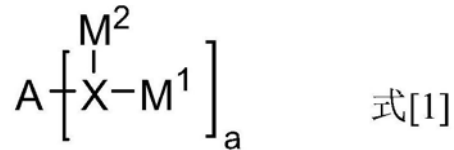
(54)发明名称

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。该有机电致发光器件包括发光层,该发光层的材料包括主体材料、共振型热活化延迟荧光材料和客体材料。本发明通过在发光层中使用共振型热活化延迟荧光材料作为敏化剂,能够降低有机电致发光器件以及显示装置的效率滚降,并延长有机电致发光器件以及显示装置的寿命。

1. 一种有机电致发光器件,其特征不在于,包括发光层,所述发光层的材料包括主体材料、共振型热活化延迟荧光材料和客体材料;其中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、SiR<sub>1</sub>中的一种;R<sub>1</sub>选自H、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>36</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基;

A选自取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基氨基;

M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>各自独立的选自H、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>36</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基;

相邻的X、A、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>中的至少三个连接成环且所述环中包括X;

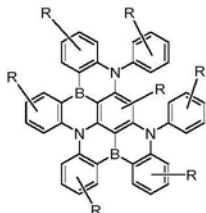
a为1~12的整数;

当上述基团中存在取代基时,所述取代基分别独立的选自卤素、氰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的烷氧基或硫代烷氧基、C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基中的一种或多种。

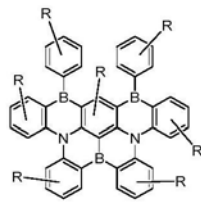
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征不在于,相邻的X、A、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>中的三个连接成含有两个杂原子的六元环;

所述杂原子选自B、P、Si、O、S、N、Se中的两种。

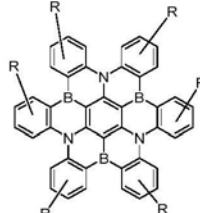
3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征不在于,所述共振型热活化延迟荧光材料选自具有如下通式化合物中的至少一种:



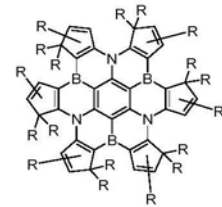
F-1



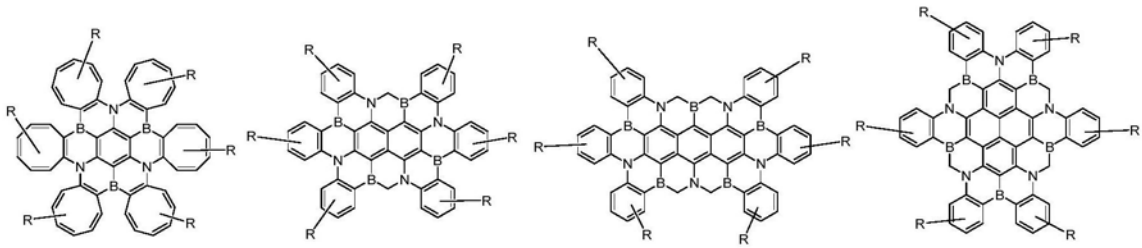
F-2



F-3



F-4

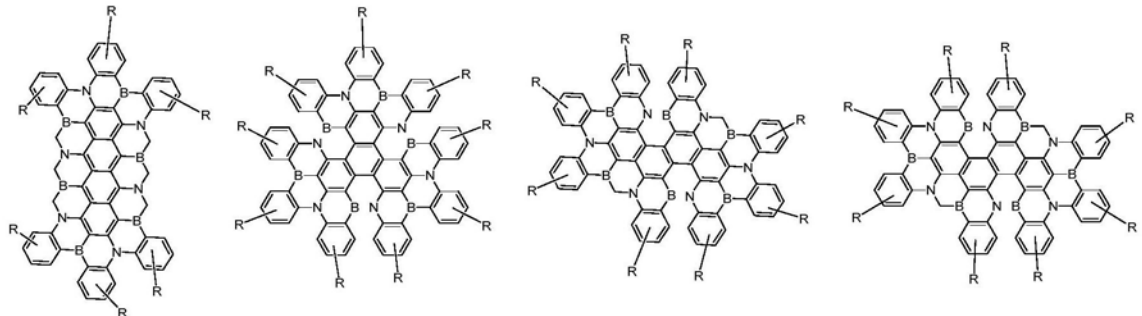


**F-5**

**F-6**

**F-7**

**F-8**

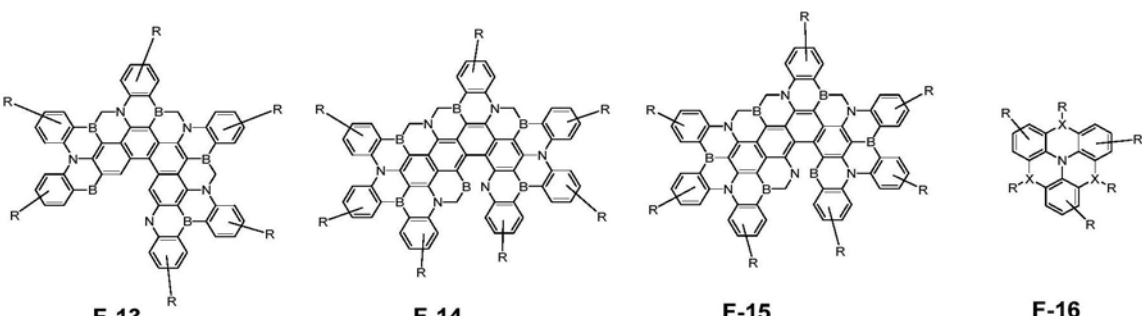


**F-9**

**F-10**

**F-11**

**F-12**

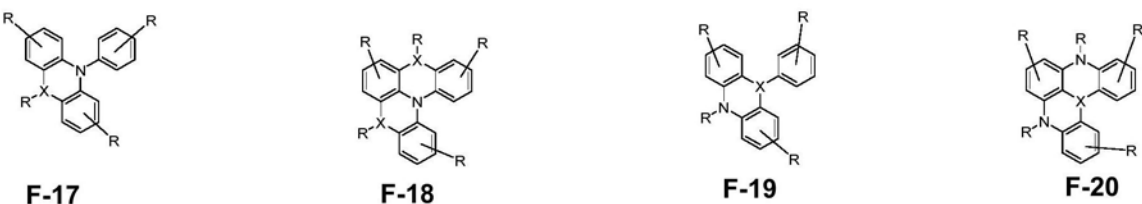


**F-13**

**F-14**

**F-15**

**F-16**

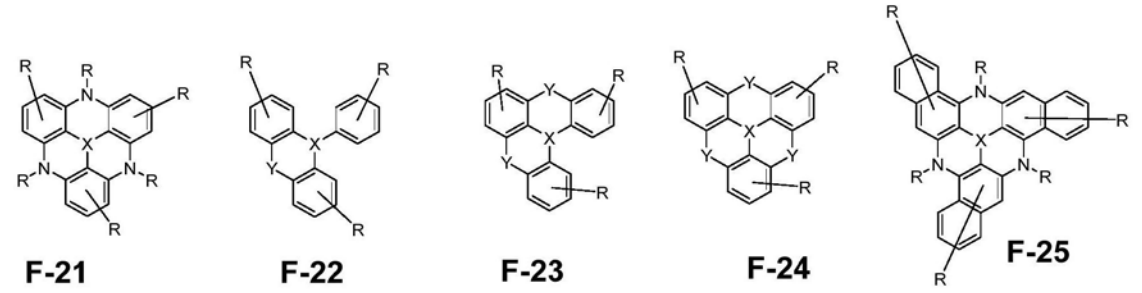


**F-17**

**F-18**

**F-19**

**F-20**



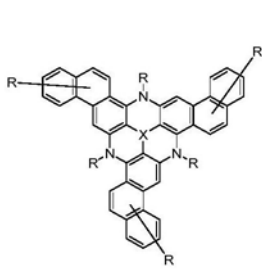
**F-21**

**F-22**

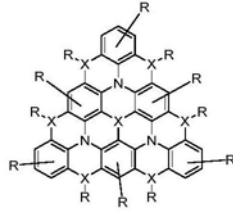
**F-23**

**F-24**

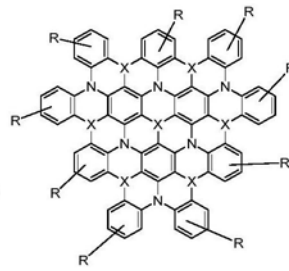
**F-25**



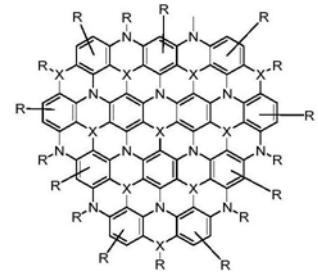
F-26



F-27



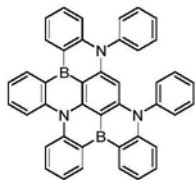
F-28



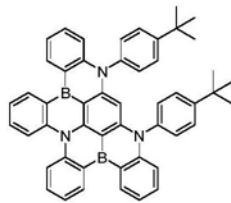
F-29

其中,R分别独立的选自氢、卤素、氰基、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_2\sim C_6$ 的烯基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基或硫代烷氧基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基以及 $C_3\sim C_{30}$ 的杂芳基中的一种或多种;Y独立的选自O、S、Se。

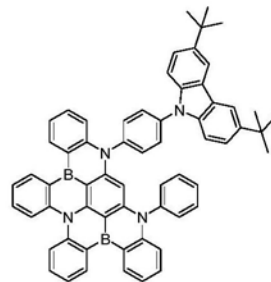
4. 根据权利要求3所述的所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述共振型热活化延迟荧光材料选自如下化合物中的至少一种:



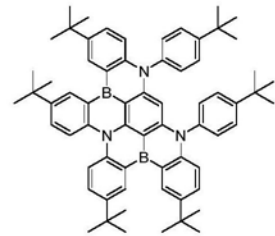
M-1



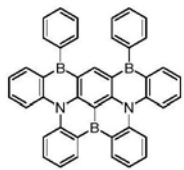
M-2



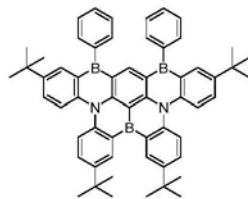
M-3



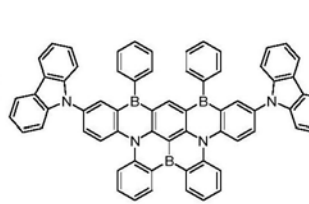
M-4



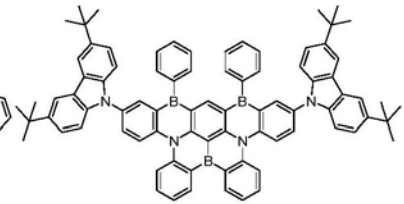
M-5



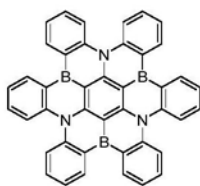
M-6



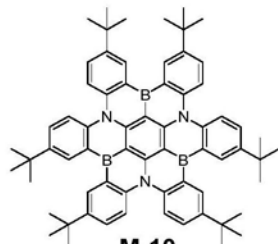
M-7



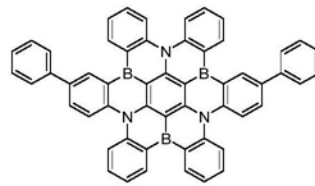
M-8



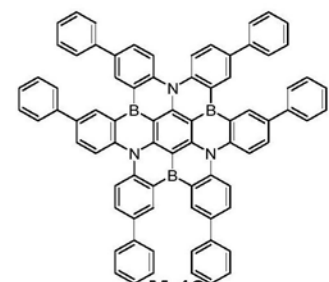
M-9



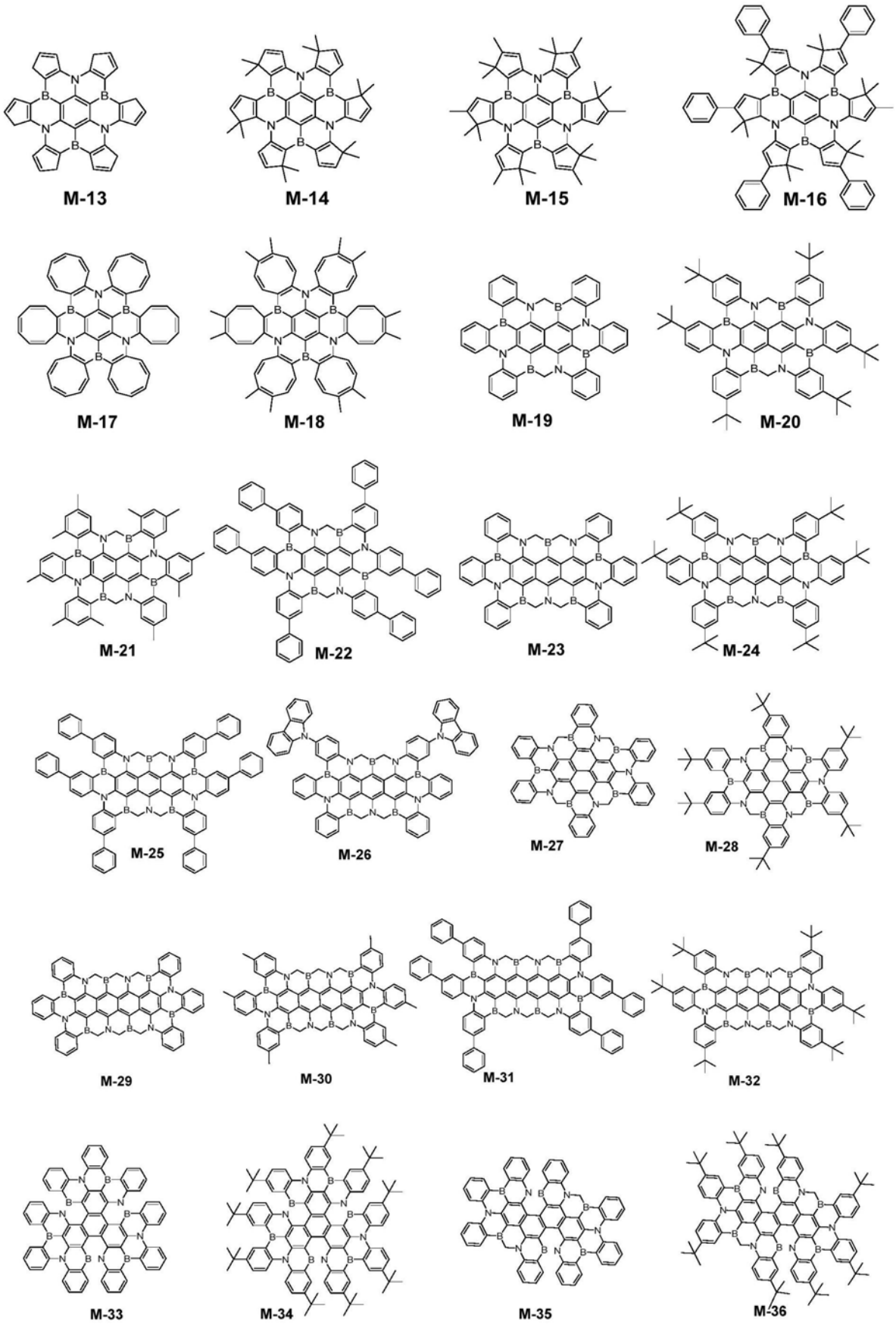
M-10

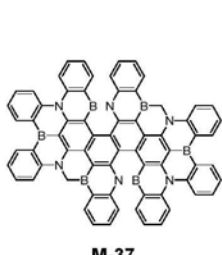


M-11



M-12





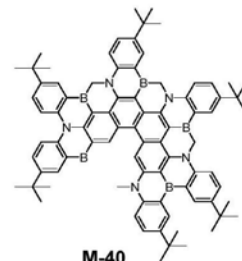
M-37



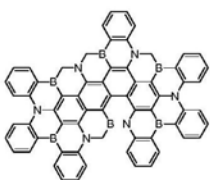
M-38



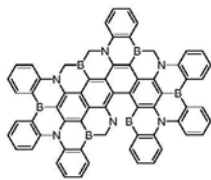
M-39



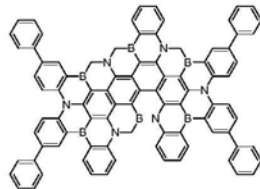
M-40



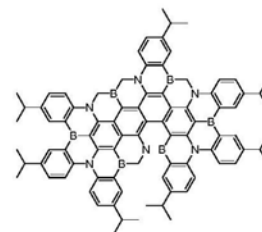
M-41



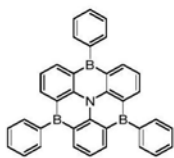
M-42



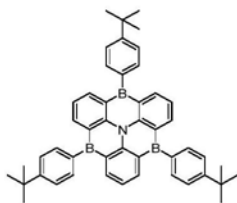
M-43



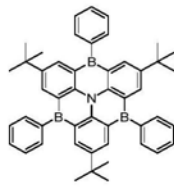
M-44



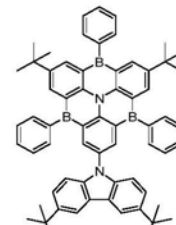
M-45



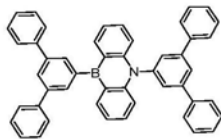
M-46



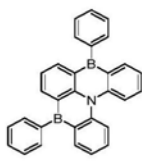
M-47



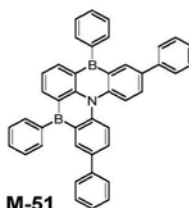
M-48



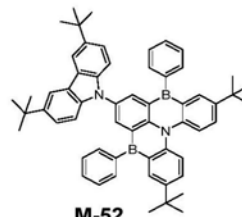
M-49



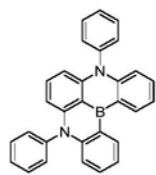
M-50



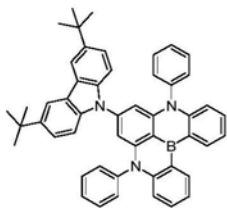
M-51



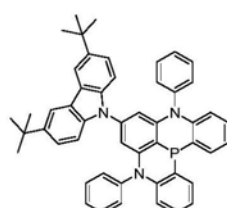
M-52



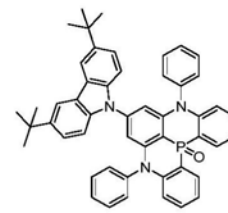
M-53



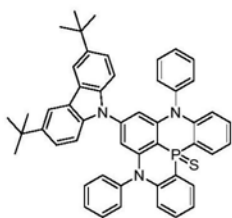
M-54



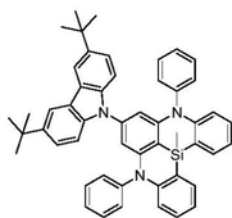
M-55



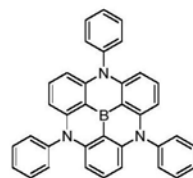
M-56



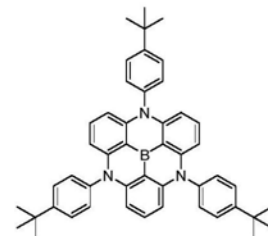
M-57



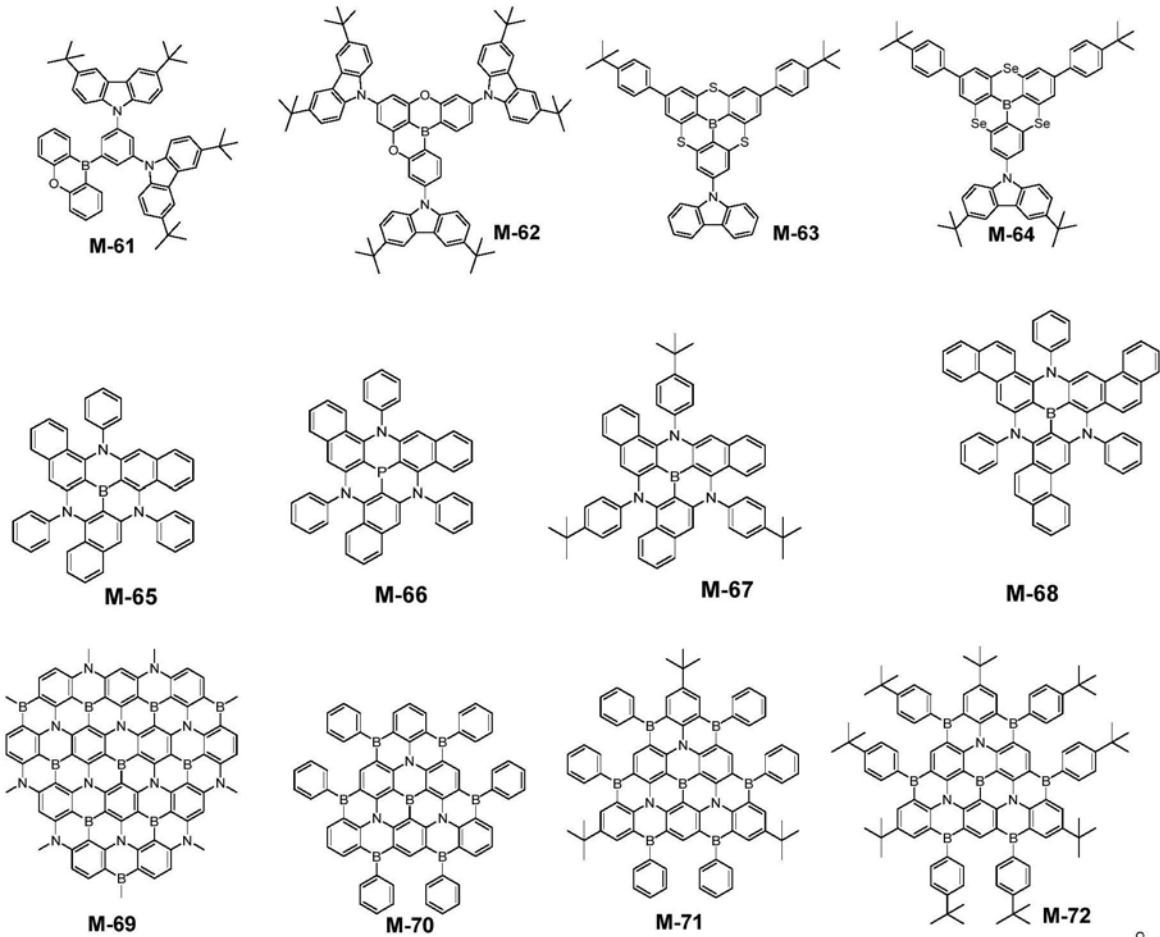
M-58



M-59



M-60



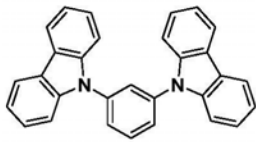
5. 根据权利要求1-4任一项所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述共振型热活化延迟荧光材料在发光层的材料中的质量浓度为0.1~60wt%;和/或,所述主体材料在发光层的材料中的质量浓度为10~95wt%。

6. 根据权利要求1或5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述发光材料选自荧光材料和/或磷光材料。

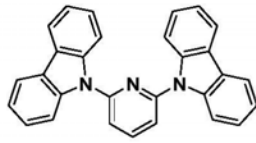
7. 根据权利要求1-6任一项所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述主体材料HOMO能级与LUMO能级之差大于或等于2eV。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述主体材料选自含有以下基团中至少一种的化合物:咪唑基、咪啉基、螺茛基、茛基、硅基、磷氧基。

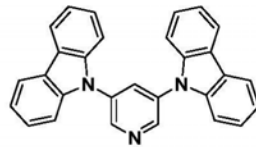
9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述主体材料选自如下化合物中的至少一种:



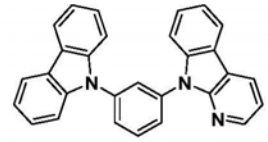
TDH-1



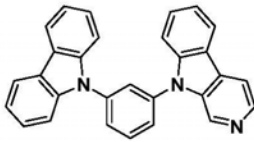
TDH-2



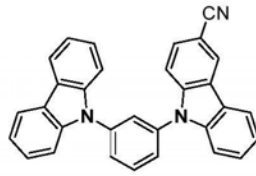
TDH-3



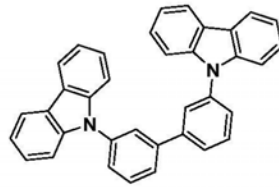
TDH-4



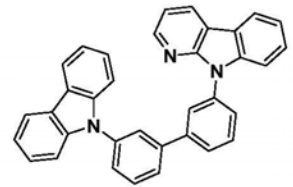
TDH-5



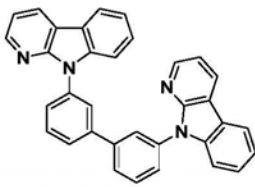
TDH-6



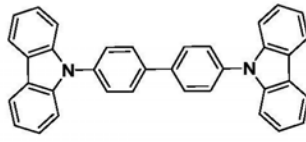
TDH-7



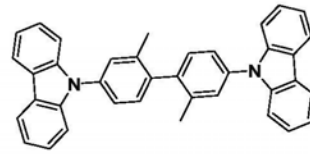
TDH-8



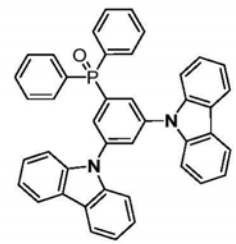
TDH-9



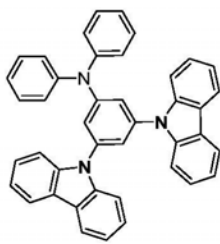
TDH-10



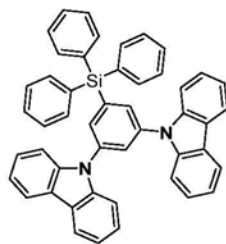
TDH-11



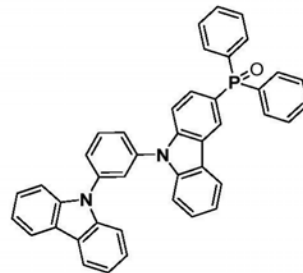
TDH-12



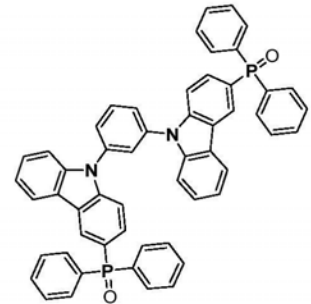
TDH-13



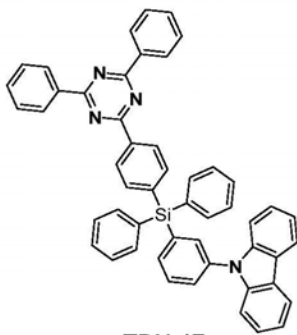
TDH-14



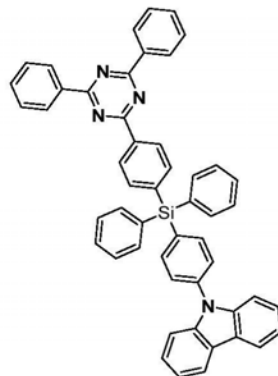
TDH-15



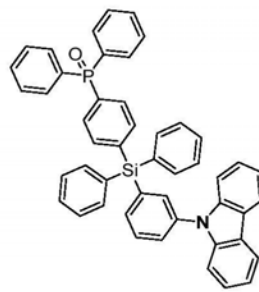
TDH-16



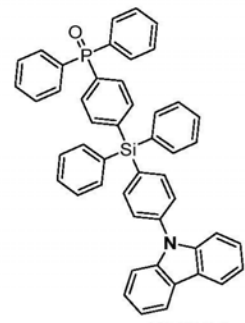
TDH-17



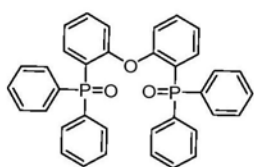
TDH-18



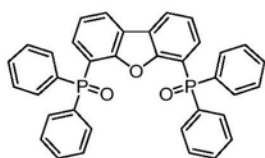
TDH-19



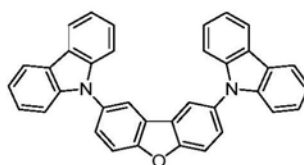
TDH-20



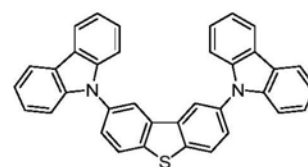
TDH-21



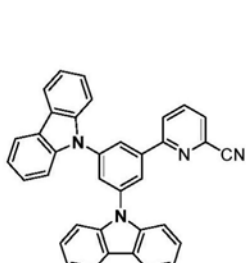
TDH-22



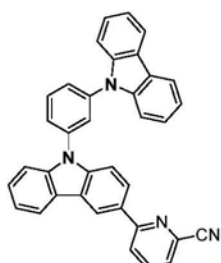
TDH-23



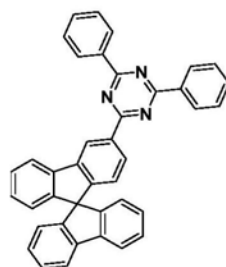
TDH-24



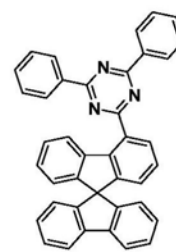
TDH-25



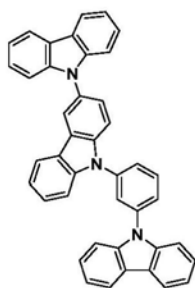
TDH-26



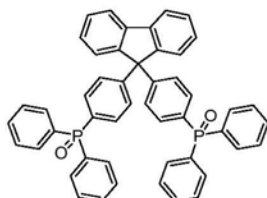
TDH-27



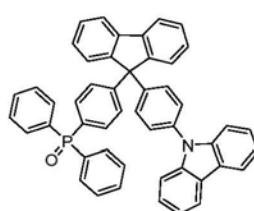
TDH-28



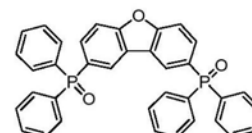
TDH-29



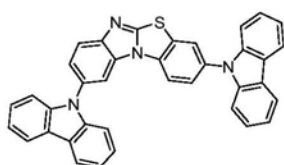
TDH-30



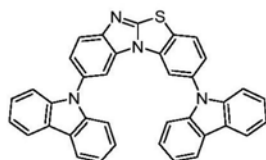
TDH-31



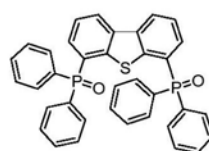
TDH-32



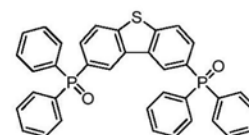
TDH-33



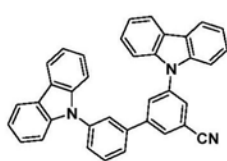
TDH-34



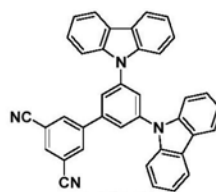
TDH-35



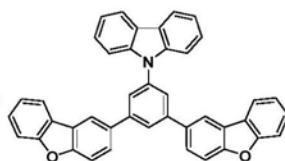
TDH-36



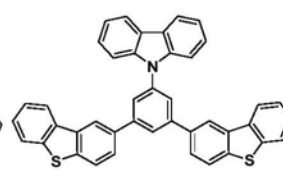
TDH-37



TDH-38



TDH-39



TDH-40

10. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求1-9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,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发光层。当施加适当电压后,电子和空穴会在发光层中结合产生激子而发光。

[0003] 目前用于发光层的发光材料主要是传统荧光材料和磷光材料。其中,传统荧光材料因具有无法利用三重态激子的缺陷,因此只能利用25%的单线态激子进行发光,发光效率低而不利于降低器件功耗。磷光材料通过引入铱、铂等重金属原子,能够实现单重态激子跃迁至三重态而达到最大100%的内量子效率,因此发光效率得到了有效提升。但是在高亮度下,基于磷光材料的有机电致发光器件的发光效率并不理想,效率滚降严重。

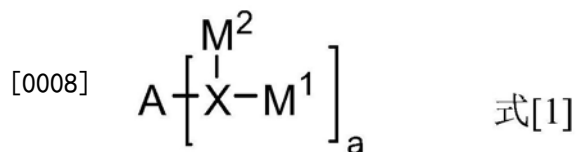
[0004] 因此,如何进一步提高有机电致发光器件的发光效率,仍旧是目前有待解决的问题。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中的上述缺陷,本发明提供一种有机电致发光器件,在发光层中使用共振型热活化延迟荧光材料作为敏化剂,能够提高有机电致发光器件的发光效率。

[0006] 本发明还提供一种显示装置,由于包括有上述有机电致发光器件,因此也具有良好的性能。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供的有机电致发光器件,包括发光层,该发光层的材料包括主体材料、共振型热活化延迟荧光材料(简称“共振型TADF材料”)和发光材料;其中共振型热活化延迟荧光材料具有如下式[1]所示的结构:



[0009] 其中,X独立的选自B、P、P=O、P=S、SiR<sub>1</sub>中的一种;R<sub>1</sub>选自H、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>36</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基;

[0010] A选自取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基氨基;

[0011] M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>各自独立的选自H、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>36</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基;

[0012] 相邻的X、A、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>中的至少三个连接成环且所述环中包括X;

[0013] a为1~12的整数;

[0014] 当上述基团中存在取代基时,所述取代基分别独立的选自卤素、氰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的烷氧基或硫代烷氧基、C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基中的一种

或多种。

[0015] 本发明提供的有机电致发光器件,在发光层的材料中使用共振型TADF材料作为敏化剂,能够有效提升器件效率和寿命。发明人基于上述现象进行分析,可能是由于共振型TADF材料在作为敏化剂时,能够将三线态激子充分有效地转化为单线态激子进而通过Forrester能量传递过程将能量传递给染料进行发光,从而减少了主体材料以及敏化剂与染料之间的Dexter能量传递,也减少了三线态-三线态湮灭(TTA)等。推测共振型TADF材料能够实现上述效果的原因可能在于,共振型TADF材料具有稳定的平面芳香刚性结构、较大的共轭结构,使其具有较高的荧光量子产率、较好的载流子传输性能,从而能够降低载流子在发光层的注入能垒、实现高效反向系间窜越,最终有效提升器件效率和寿命。

[0016] 此外,也正是由于共振型TADF材料具有平面芳香刚性结构,以及不具有明显的给体基团和受体基团,使共振型TADF材料具有非常稳定的性能,优于非共振型TADF材料以及其它敏化剂材料,因而能够进一步提升器件的稳定性。

[0017] 本发明还提供一种显示装置,包括上述有机电致发光器件。

[0018] 本发明所提供的显示装置,具体可以为OLED显示器等显示装置,以及包括该显示装置的电视、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,此处不再赘述。

[0019] 本发明提供的有机电致发光器件,在发光层中使用共振型TADF材料作为敏化剂,能够将三线态激子充分有效地转化为单线态激子而提高FET能量传递(Forrester energy transfer),抑制DET能量传递(Dexter excitation transfer),减少三线态-三线态湮灭,最终提高有机电致发光显示器件的发光效率和寿命。

[0020] 本发明提供的显示装置,由于包括上述有机电致发光器件,因此也具有良好的性能。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例中电致发光过程能量转移原理示意图一;

[0022] 图2为本发明实施例中电致发光过程能量转移原理示意图二。

## 具体实施方式

[0023] 现阶段的有机电致发光显示器件中,多以传统荧光材料或者磷光材料作为客体材料(或称为“染料”)。由于传统荧光材料只能利用25%的单线态激子进行发光,发光效率较低且不利于降低器件能耗。采用磷光材料作为发光染料,虽然发光效率相较于采用传统荧光材料有所提升,但是高亮度下的发光效率不理想,推测可能是由于磷光材料的三线态激子寿命较长,所以在高亮度下三线态激子浓度过高时,会发生严重的三线态-三线态湮灭现象,导致严重的效率滚降,不仅降低了发光效率,而且还影响了器件寿命。

[0024] 针对现有技术中存在的上述缺陷,本发明提供了一种改进的技术方案,具体是在有机电致发光显示器件的发光层材料中使用了共振型TADF材料作为敏化剂,以通过共振型TADF材料将长寿命的三线态激子充分转化为单线态激子,进而提高FET能量传递,抑制DET能量传递,减少三线态-三线态湮灭,最终提高有机电致发光显示器件的发光效率和寿命。

[0025] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例

中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,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,都属于本发明保护的范围。

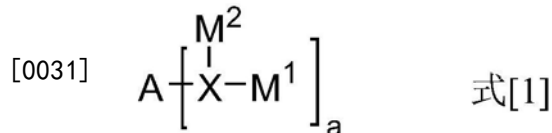
[0026] 有机电致发光器件通常包括阳极和阴极,以及位于两个电极之间的有机材料层。该有机材料层又可进一步分为多个区域,比如空穴传输区、发光层、电子传输区。其中空穴传输区具体可以为单层结构的空穴传输层,也可以为包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层中至少两层的多层结构。电子传输区具体可以为单层结构的电子传输层,也可以为包括电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层中至少两层的多层结构。

[0027] 两个电极可以通过在基板上溅射或者沉积用作电极的材料的方式来形成。其中阳极可以采用铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)等氧化物透明导电材料或者它们的任意组合。阴极可以采用镁(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。

[0028] 除发光层之外的有机材料层具体可通过真空热蒸镀、旋转涂敷、打印等常规方法形成于电极之上,可根据所用材料的性质选择匹配的加工工艺,本实施例在此不做特别限定。除发光层之外,有机材料层的化合物可以为有机小分子、有机大分子或聚合物,以及它们的组合,本实施例在此也不做特别限定。对于发光层,可通过蒸镀接触形成,尤其可以采用多源共蒸的方法,并在蒸镀过程中调节控制各材料的掺杂浓度。

[0029] 因此,本实施例中的有机电致发光器件,其生产工艺可在现有OLED器件制程上进行改进,因而还具有生产工艺可行、设备改造难度低甚至无需改造设备的特点。

[0030] 具体的,本实施例中,发光层的材料包括主体材料、共振型热活化延迟荧光材料和客体材料;其中共振型热活化延迟荧光材料具有式[1]所示的结构:



[0032] 其中,X独立的选自B、P、P=O、P=S、SiR<sub>1</sub>中的一种;R<sub>1</sub>选自H、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>36</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基;

[0033] A选自取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基氨基;

[0034] M<sup>1</sup>和M<sup>2</sup>各自独立的选自H、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>36</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基;

[0035] 相邻的X、A、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>中的至少三个连接成环且所述环中包括X;

[0036] a为1~12的整数;

[0037] 当上述基团中存在取代基时,该取代基分别独立的选自卤素、氰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的烷氧基或硫代烷氧基、C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基中的一种或多种。

[0038] 可以理解的是,当X独立的选自P=O、P=S时,P原子分别与M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>连接;当X选自SiR<sub>1</sub>时,Si原子分别与M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>连接。

[0039] 需要强调的是,在上述式[1]的结构中,a个X、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>可以相互独立的选择,即包含X、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>的每个单元可以相同或不同,每个单元中的M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>也可以相同或不同。并且,本实施例

的发光层中所用的共振型TADF材料,至少有一个通过相邻的X、A、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>中的至少三个连接成的环。

[0040] 进一步的,在上述式[1]的结构中,相邻的X、A、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>中的三个连接成含有两个杂原子的六元环;杂原子选自B、P、Si、O、S、N、Se中的两种。具体而言,相邻的X、A、M<sup>1</sup>可连接成含有两个杂原子的六元环,相邻的X、A、M<sup>2</sup>可连接成含有两个杂原子的六元环,相邻的X、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>可连接成含有两个杂原子的六元环。

[0041] 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。当另一个杂原子为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、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基或环烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>的烯基或环烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的烷氧基或硫代烷氧基、C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基以及C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基中的一种或多种。

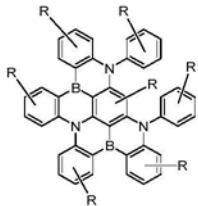
[0042] 具体而言,本实施例的发光层中所用的共振型TADF材料,可以是一种共振型TADF化合物,也可以是两种或更多种共振型TADF化合物的混合。当然,若发光层中使用了两种及以上的共振型TADF材料,其中至少部分共振型TADF材料具有如上式[1]所述的结构,或者所有共振型TADF材料均具有如上式[1]所述的结构。

[0043] 考虑到现阶段有机电致发光器件的发光层的制备多采用蒸镀接触工艺,因此本实施例优选分子量为200~2000的共振型TADF材料,以避免因共振型TADF材料分子过大而导致蒸镀困难。

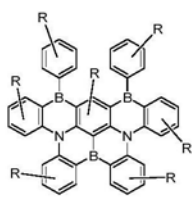
[0044] 作为一种控制共振型TADF材料分子量的方式,可以将a限定为1~6的整数,即本发明的共振型TADF材料可以包括1~6个具有个X、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>的单元。

[0045] 本实施例中所用的共振型TADF材料,尤其可以选择具有如下通式化合物F-1至F-29中的至少一种,以提高有机电致发光器件的发光效率:

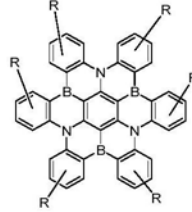
[0046]



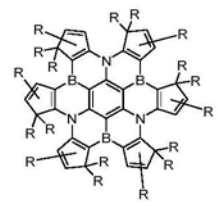
F-1



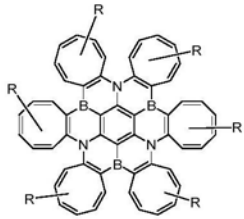
F-2



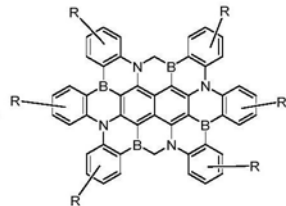
F-3



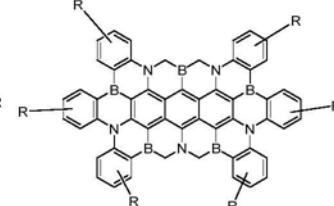
F-4



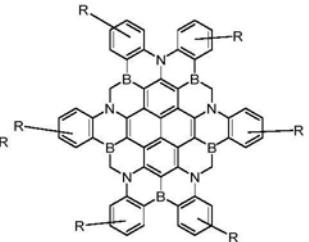
F-5



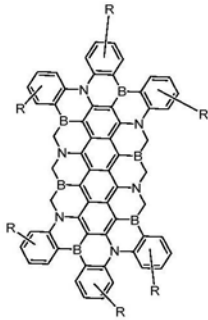
F-6



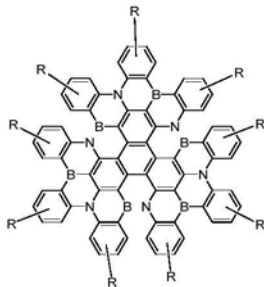
F-7



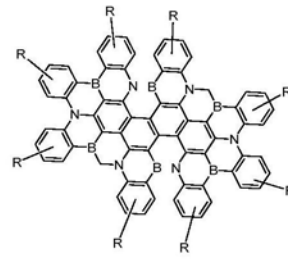
F-8



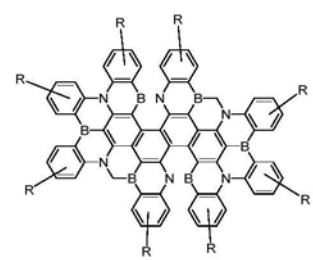
F-9



F-10

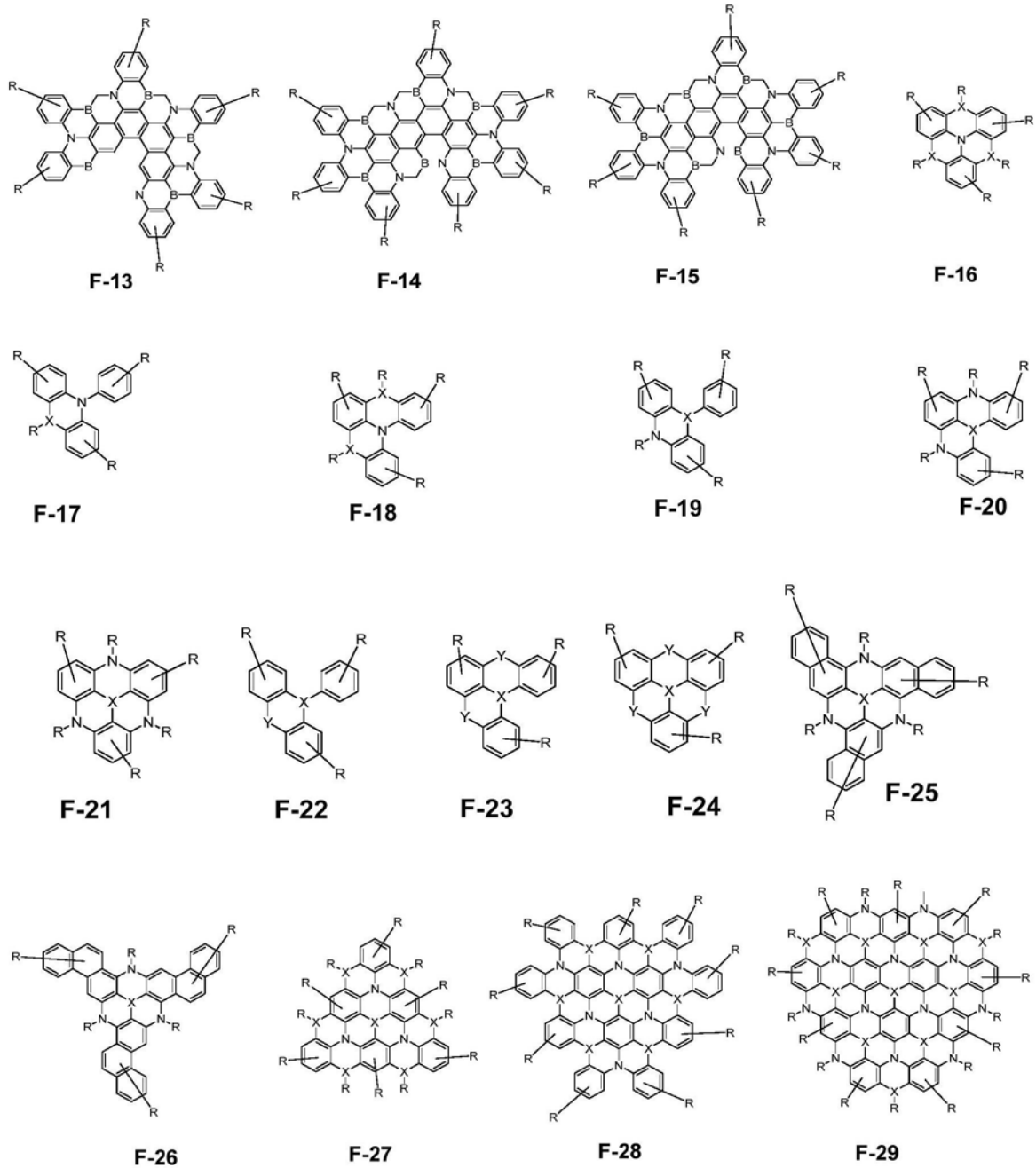


F-11



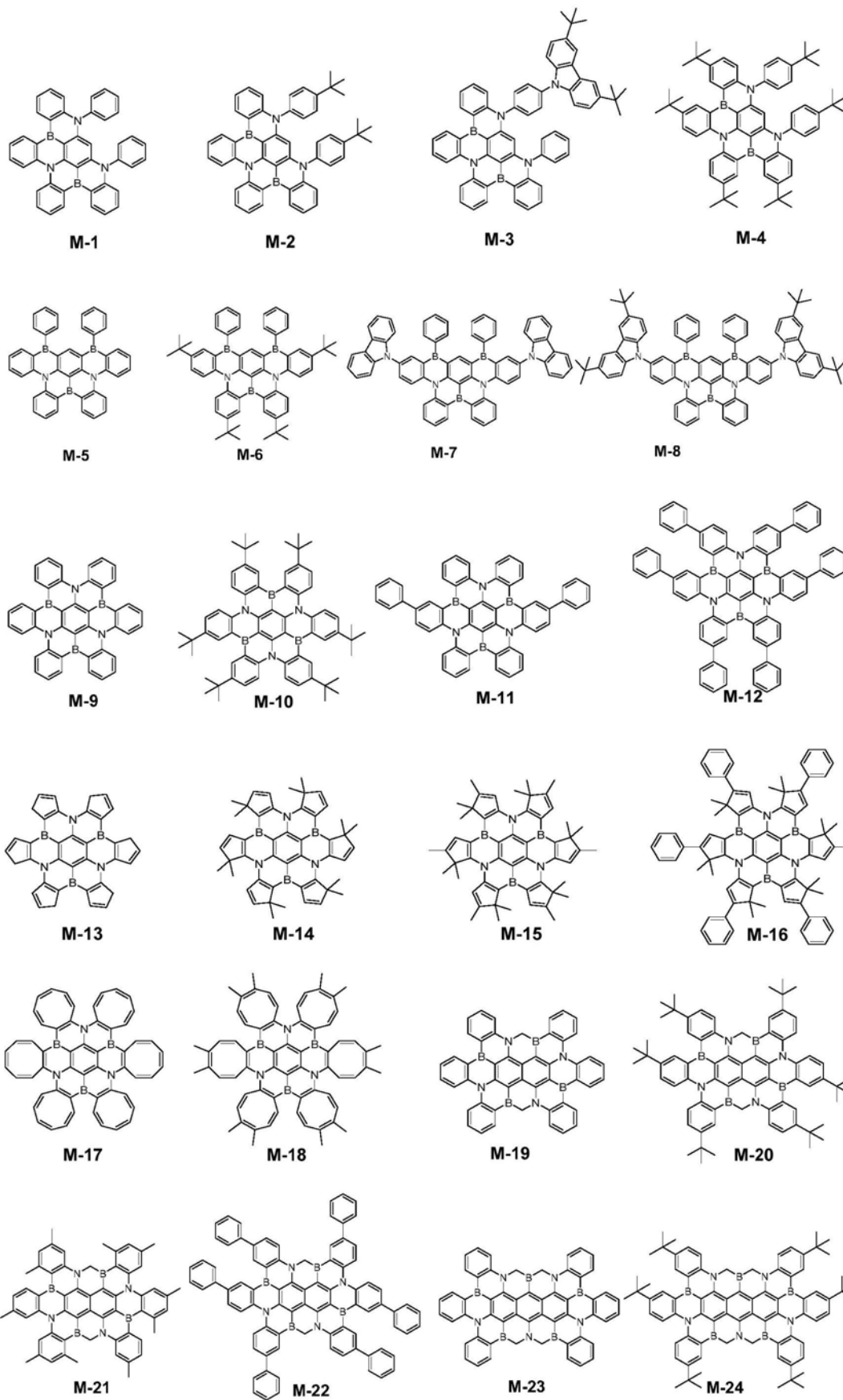
F-12

[0047]

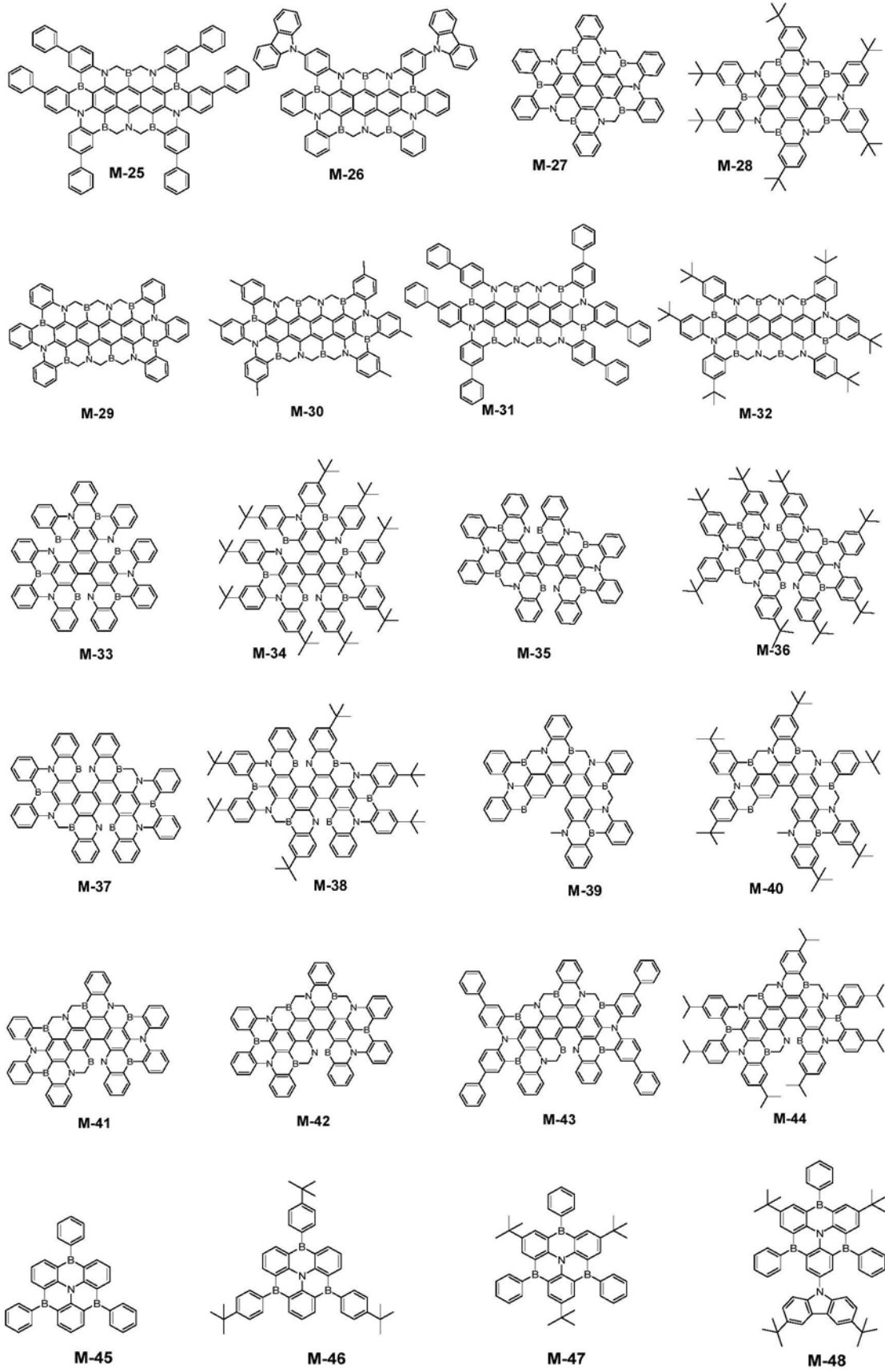


[0048] 其中,R分别独立的选自氢、卤素、氰基、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_2\sim C_6$ 的烯基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基或硫代烷氧基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基以及 $C_3\sim C_{30}$ 的杂芳基中的一种或多种;Y独立的选自O、S、Se。

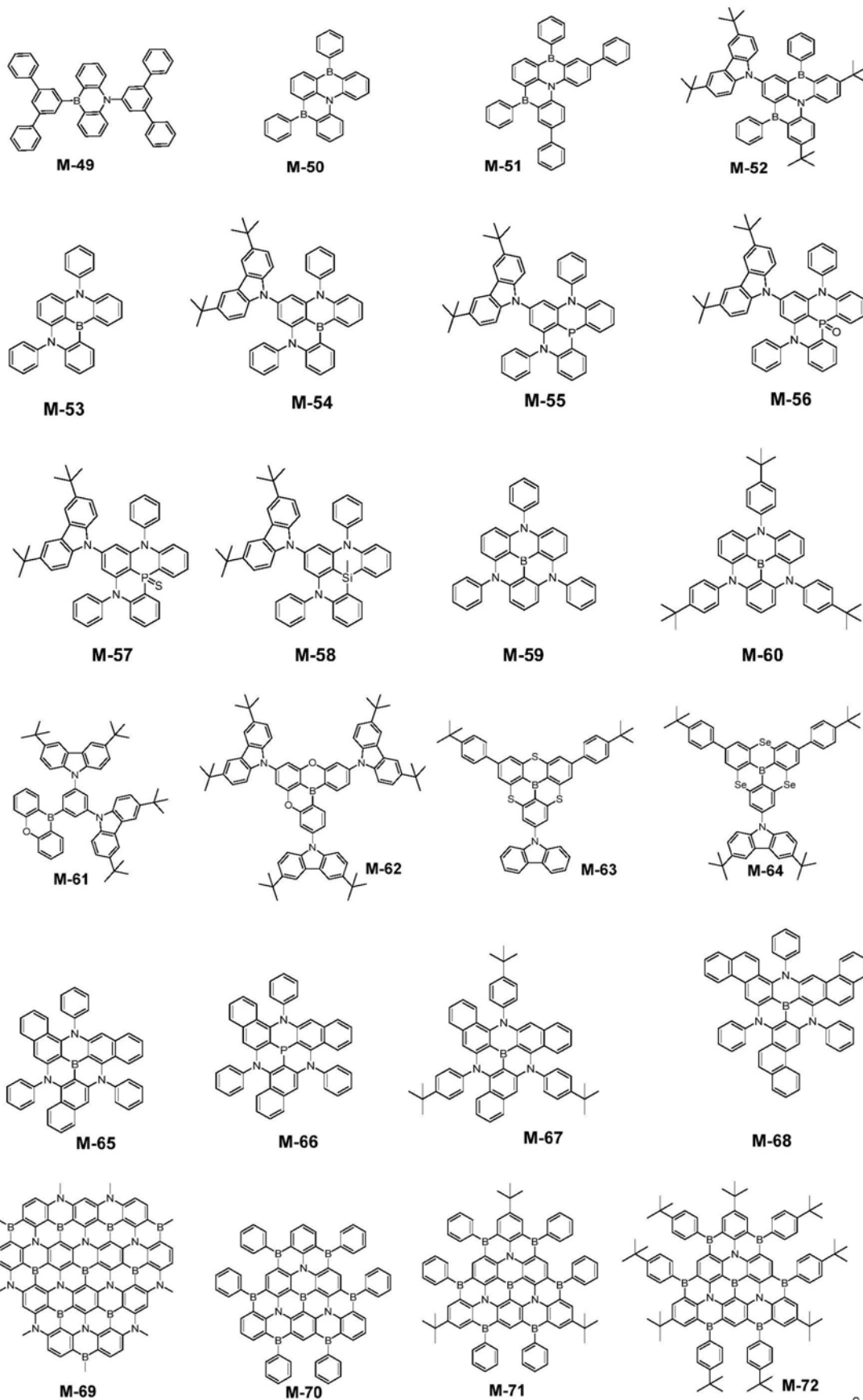
[0049] 更进一步优选的,本实施例的发光层中所用的共振型TADF材料选自B-N共振型TADF材料,尤其是选自如下化合物M-1至M-72中的至少一种,以确保有机电致发光器件发光器件具有更高的效率和寿命:



[0050]



[0051]



[0053] 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,轨道重叠面积较小,进而导致共振型TADF的单重态和三重态

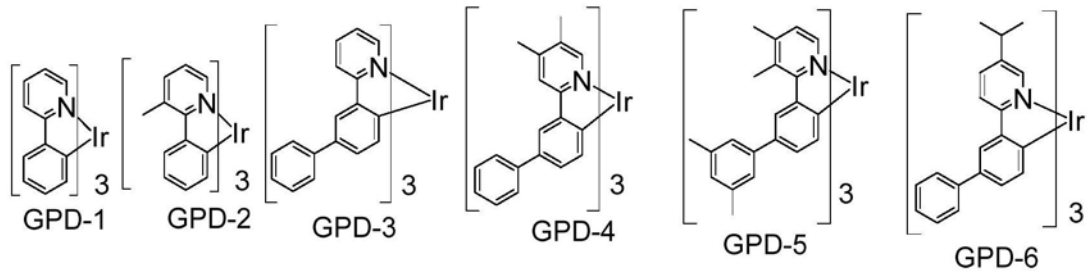
的能级相差很小,因此共振型TADF材料能够发生反向系间窜越,优选地,本实施例中共振型TADF的单重态和三重态的能级之差最好小于等于0.3eV,从而能够通过吸收环境热量进行反系间窜越。

[0054] 本实施例对于发光层中所用的客体材料不做特别限定,比如可以是磷光材料、也可以是荧光材料,还可以是磷光材料和荧光材料的混合。

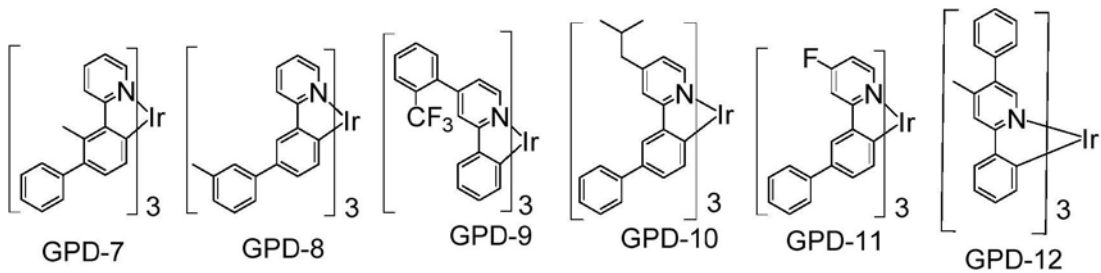
[0055] 当采用磷光材料作为客体材料,如图1所示,主体材料的能量传递给作为敏化剂的共振型TADF材料,然后共振型TADF材料的三线态能量通过反向系间窜越(RISC)过程回到单线态,进而将能量传递给磷光材料。

[0056] 磷光染料能够同时利用25%的单线态以及75%的三线态激子进行发光,但是由于三线态激子寿命过长,在高亮度下会发生由于激子浓度过高造成的三线态-三线态湮灭等过程进而导致发光效率降低,寿命降低。而通过采用共振型TADF材料作为敏化剂,能够明显降低效率滚降并延长器件寿命,推测可能是在上述能量传递过程中,作为敏化剂的共振型TADF材料,除了能够利用25%的单线态激子外,还能将75%的三线态激子通过反向系间跃转化单线态激子进而促进FET能量传递,相较于其它敏化剂,能够更有效地抑制主体材料向磷光材料之间直接的DET能量传递,从而大大降低了发光层中三线态激子的浓度,在保证激子利用率的同时,有效降低了效率滚降、延长了器件寿命。

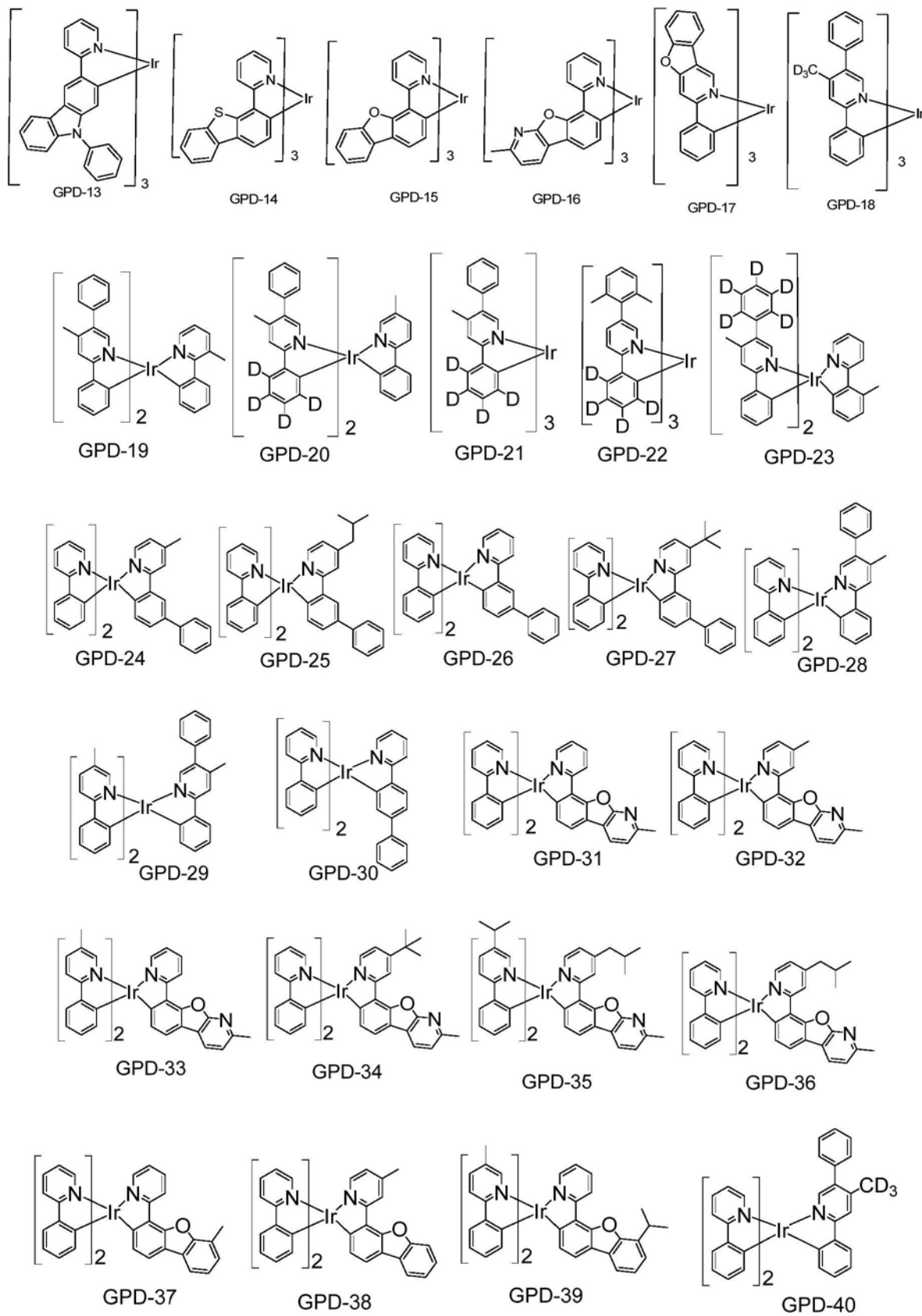
[0057] 发光层采用磷光电致发光的技术时,其磷光染料可以选自、但不限于以下所罗列的GPD-1至GPD-47的一种或多种的组合:



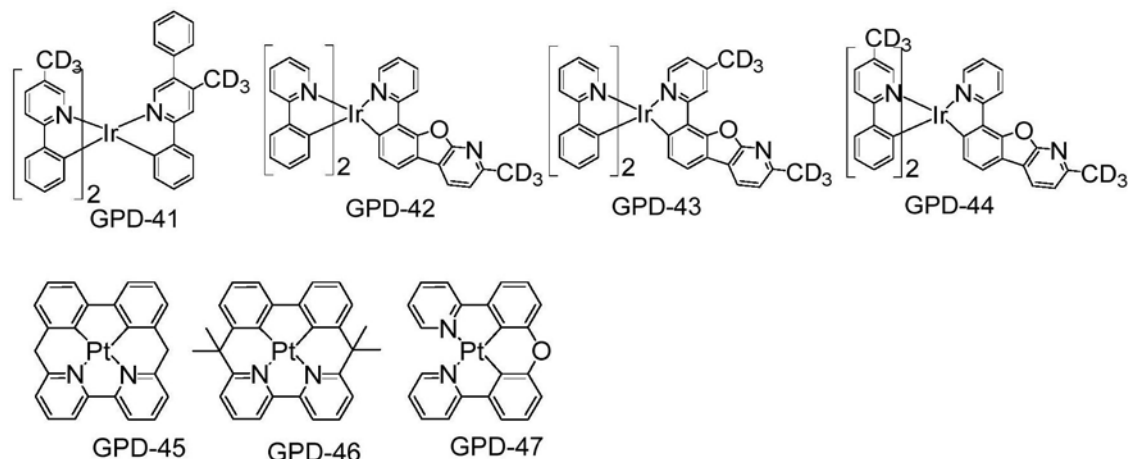
[0058]



[0059]



[0060]



[0061] 荧光材料大致可分为传统荧光材料和热活化延迟荧光材料。热活化延迟荧光材料是具有热活化延迟荧光特性的一类化合物，业内一般认为热活化延迟荧光材料最初是由日本九州大学的Adachi等人于2012年在《Nature》上报道。此类材料具有很小的单-三线态能隙 ( $\Delta E_{ST}$ )，在环境热量作用下，三线态激子可以有效地转换为单线态激子发光。因此，为表示区分，本发明将除热活化延迟荧光材料之外的可作为OLED器件发光层客体材料的荧光材料称为“传统荧光材料”。

[0062] 常规热活化延迟荧光材料一般具有扭曲型分子结构，并具有物理分离的给体基团与受体基团。共振型热活化延迟荧光材料是近年来报道的一类化合物，其同样具有热活化延迟荧光特性，但一般为平面芳香刚性结构，且分子中不存在明显的给体基团和受体基团。本发明中，为表示区分，将常规热活化延迟荧光材料称为“非共振型热活化延迟荧光材料”，简称“非共振型TADF材料”。

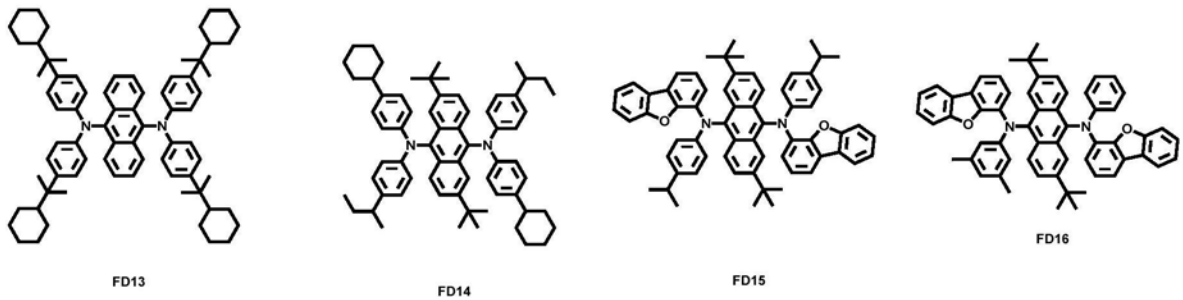
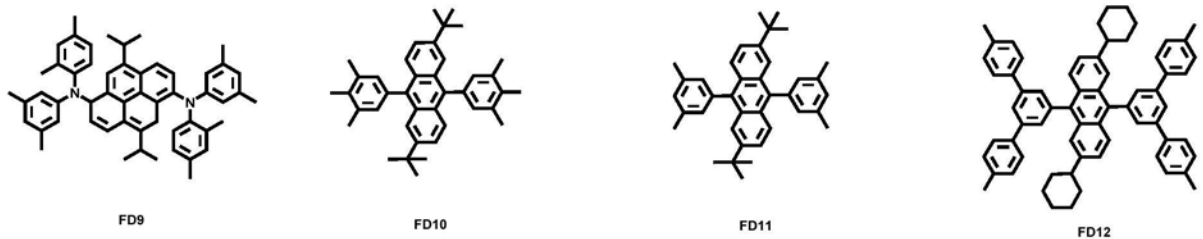
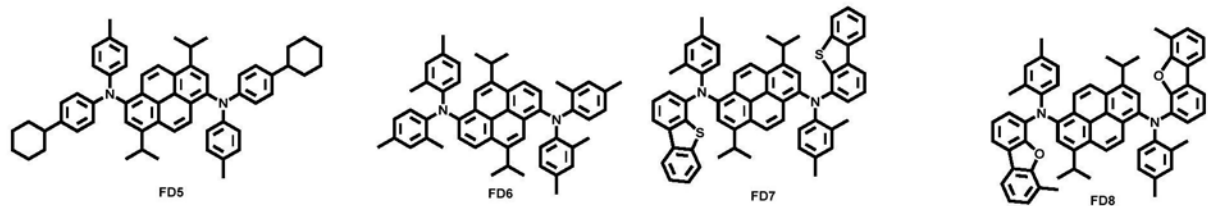
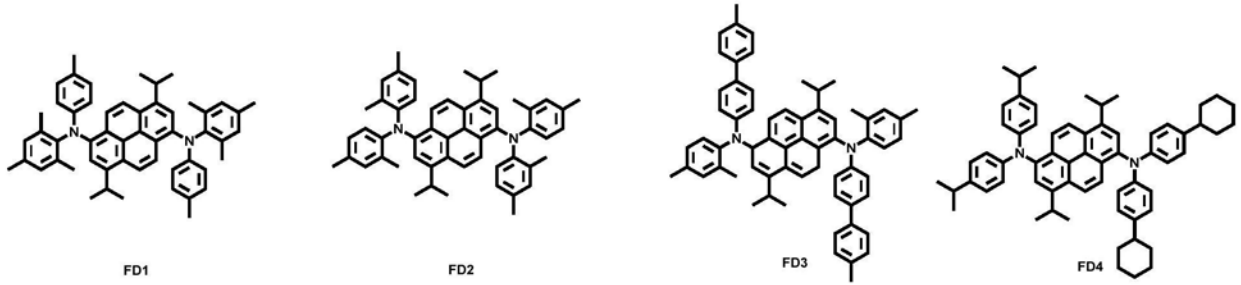
[0063] 当采用传统荧光材料作为客体材料时，如图2所示，主体材料的能量传递给作为敏化剂的共振型TADF材料，共振型TADF材料的三线态能量通过反向系间窜越(RISC)过程回到单线态，进而将能量传递给传统荧光材料。

[0064] 传统荧光材料只能利用25%的单线态激子进行发光，因此发光效率较低。而在上述能量传递过程中，而当采用共振型TADF材料作为敏化剂时，能够使传统荧光材料的发光效率大幅度提升，突破25%的内量子限制。推测可能是由于作为敏化剂的共振型TADF材料除了能够利用25%的单线态激子外，还能将75%的三线态激子通过反向系间跃迁转化为单线态激子，因此相较于其它敏化剂，能够更有效地促进FET能量传递，抑制主体材料向传统荧光材料之间直接的DET能量传递。

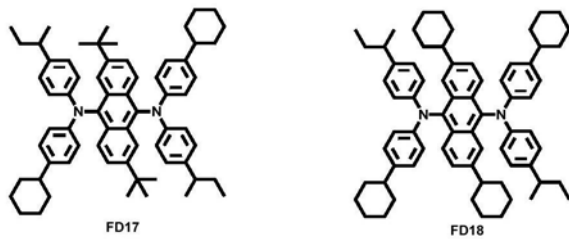
[0065] 此外，与采用磷光材料作为染料相比，采用传统荧光材料进行发光，不仅能够降低原料成本，而且还使得光谱具有更高的色纯度，而色纯度的提高对于提高器件寿命方面也应有一定的助益。

[0066] 具体的，发光层采用传统荧光电致发光的技术时，其荧光染料可以选自、但不限于以下所罗列的FD1至FD18的一种或多种的组合。

[0067]



[0068]



[0069] 本实施例对于上述发光层材料中的主体材料不做特别限定,只要主体材料与共振型TADF材料的能级满足以下条件,实现电致发光即可:主体材料的单重态能级大于共振型TADF材料的单重态能级,且主体材料的三重态能级大于共振型TADF材料的三重态能级。

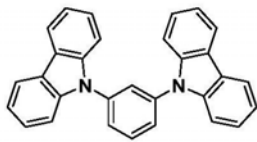
[0070] 优选的,主体材料的HOMO能级与LUMO能级之差最好大于或等于2eV,即所用的主体

材料为宽带隙主体材料,以确保主体材料的单重态及三重态处于较高能级,有利于宽带隙主体材料向共振型TADF材料进行能量传递。

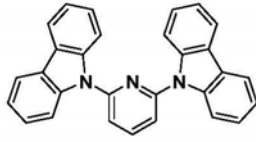
[0071] 并且,宽带隙主体材料能够进一步降低三线态激子的浓度,降低三线态之间的湮灭,抑制主体以及敏化剂与客体材料之间的Dexter能量传递,从而使高亮度下的效率显著降低,提升光谱稳定性。

[0072] 优选的,宽带隙主体材料为包括咪唑基、咪啉基、螺茛基、茛基、茛基、硅基、磷氧基中的至少一种基团的化合物。尤其是,当宽带隙主体材料选自以下化合物TDH-1至TDH-40中的至少一种时,能够进一步提高器件效率,提升器件寿命:

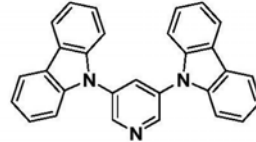
[0073]



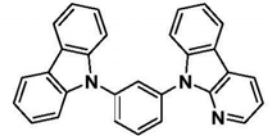
TDH-1



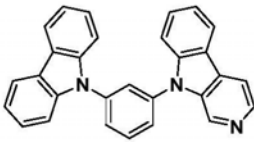
TDH-2



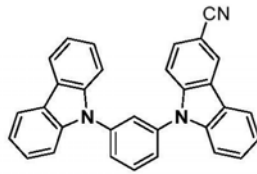
TDH-3



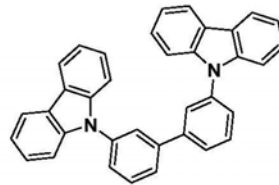
TDH-4



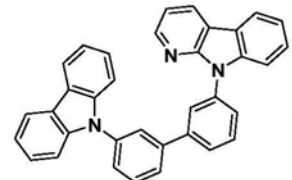
TDH-5



TDH-6

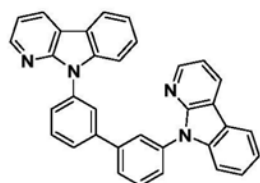


TDH-7

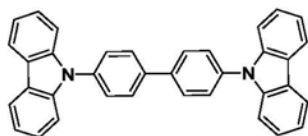


TDH-8

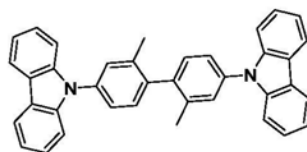
[0074]



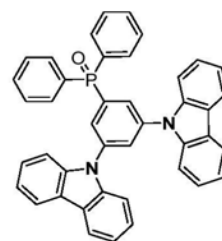
TDH-9



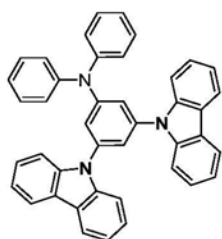
TDH-10



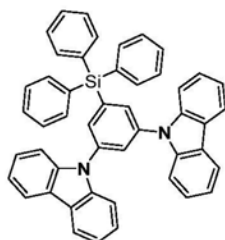
TDH-11



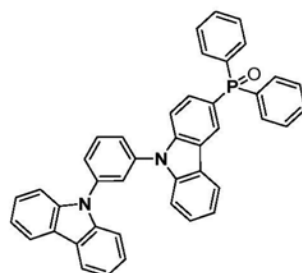
TDH-12



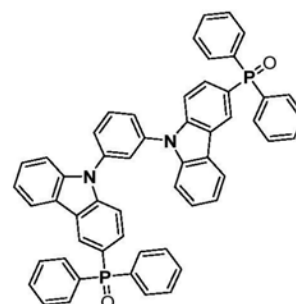
TDH-13



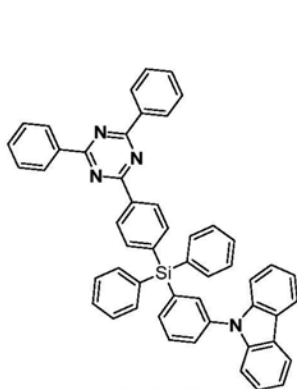
TDH-14



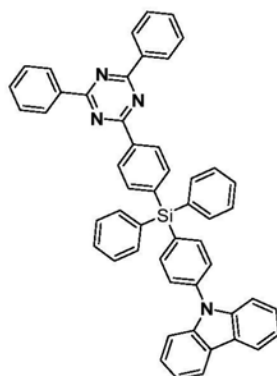
TDH-15



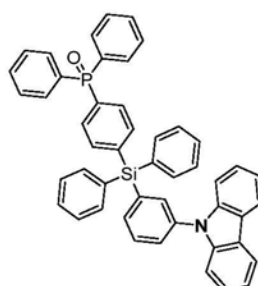
TDH-16



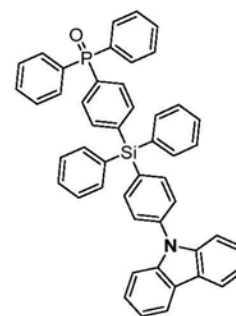
TDH-17



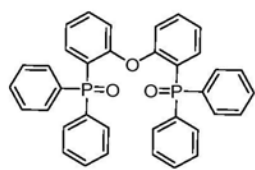
TDH-18



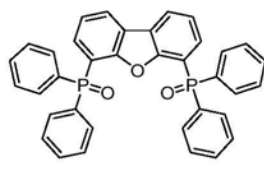
TDH-19



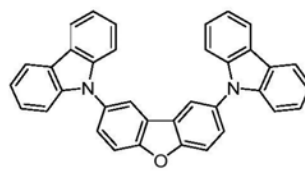
TDH-20



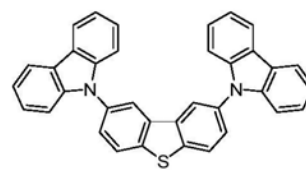
TDH-21



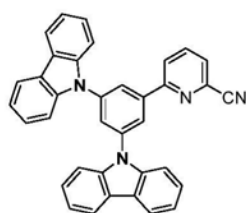
TDH-22



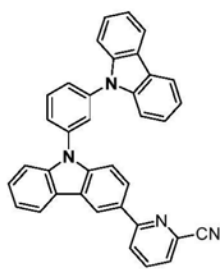
TDH-23



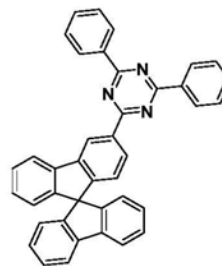
TDH-24



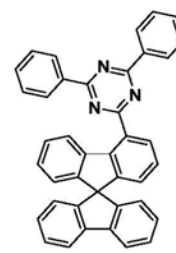
TDH-25



TDH-26

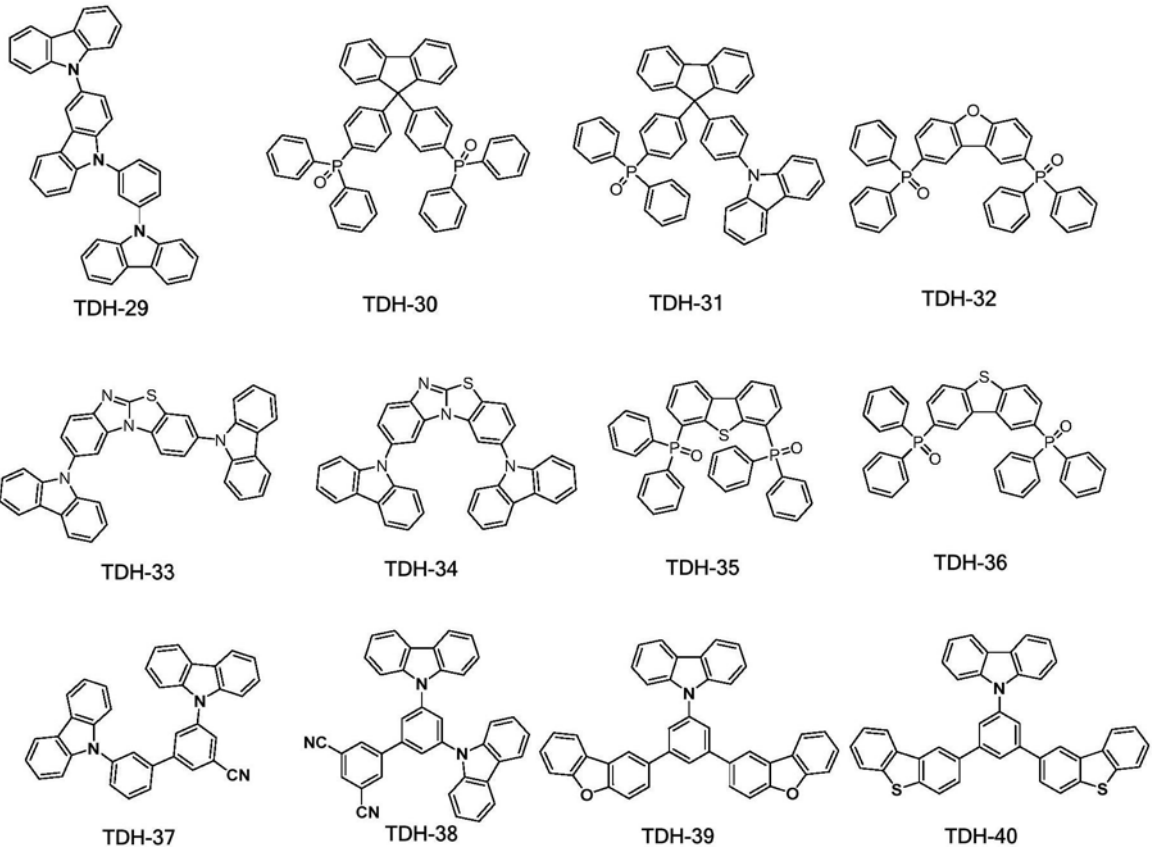


TDH-27



TDH-28

[0075]



[0076] 本实施例中,共振型TADF材料在发光层中的质量浓度一般可控制在0.1~60wt%。优选的,共振型TADF材料的掺杂浓度为5~50wt%,尤其可控制在10~40wt%,以进一步提升器件效率、降低效率滚降、延长寿命。

[0077] 本实施例中,主体材料在发光层中的质量浓度具体可以为10~95wt%;优选的,当采用宽带隙主体材料时,宽带隙主体材料在发光层中的质量浓度优选为30~95wt%,进一步优选为50~90wt%,以进一步提升器件效率、降低效率滚降、延长寿命。

[0078] 以下将通过更为具体的实施例对前述技术方案做进一步说明。

[0079] 实施例1~9

[0080] 实施例1~9分别提供一种有机电致发光器件,器件结构均为:ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/主体材料:共振型TADF材料:磷光材料(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),但是发光层中所用材料不同。具体发光层的材料组成如表1所示。

[0081] 表1

[0082]

编号	发光层材料		
	主体材料	敏化剂	染料（客体材料）
实施例 1	TDH-6	M-2: 10wt%	GPD-1: 10wt%
实施例 2	TDH-6	M-4: 15wt%	GPD-2: 15wt%
实施例 3	TDH-10	M-6: 20wt%	GPD-5: 12wt%
实施例 4	TDH-10	M-10: 25wt%	GPD-7: 16wt%
实施例 5	TDH-14	M-52: 20wt%	GPD-10: 20wt%
实施例 6	TDH-25	M-54: 40wt%	GPD-1: 8wt%
实施例 7	TDH-27	M-57: 35wt%	GPD-2: 13wt%
实施例 8	TDH37	M-60: 5wt%	GPD-6: 6wt%
实施例 9	TDH39	M-62: 50wt%	GPD-10: 8wt%
对比例 1	TDH-6	/	GPD-1: 10wt%
对比例 2	TDH-10	D1: 20wt%	GPD-5: 12wt%
对比例 3	TDH-14	D2: 20wt%	GPD-10: 20wt%
对比例 4	M-6	/	GPD-5: 12wt%

[0083] 对上述实施例中的有机电致发光器件进行如下性能测定,测试结果如下表2所示:

[0084] 在同样亮度下,使用Keithley K 2400数字源表及PR 655光谱扫描亮度计同步测定有机电致发光器件的开启电压和电流效率,进而计算出器件在不同亮度下的外量子效率。其中,以每秒0.1V的速率提升电压,测定当有机电致发光器件的亮度达到 $1\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压即为开启电压。

[0085] LT90代表有机发光二极管的寿命。测试时,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,进而取得器件在要求衰减亮度下的寿命数值。本实施例中,设定测试亮度为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ ,保持电流恒定,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。

[0086] 表2

[0087]

编号	开启电压/V	最大外量子效率/100%	外量子效率/100%		10000cd/m <sup>2</sup> 效率滚降/100%	LT90/h
			5000cd/m <sup>2</sup>	10000cd/m <sup>2</sup>		
实施例 1	2.9	26.2	24.8	23.9	8.78	102
实施例 2	2.9	25.4	24.4	23.1	9.06	110
实施例 3	3.0	24.6	23.9	23.0	6.50	125
实施例 4	2.9	25.3	24.2	23.3	7.96	130
实施例 5	3.1	26.1	25.2	23.9	8.43	109
实施例 6	3.0	24.5	23.5	22.8	6.94	121
实施例 7	3.1	22.9	22.1	21.6	5.68	110
实施例 8	3.2	21.3	19.8	18.9	11.27	92
实施例 9	3.2	21.5	20.7	19.0	11.63	98
对比例 1	3.4	19.8	16.4	15.8	20.20	65
对比例 2	3.3	20.7	18.9	17.5	15.46	50
对比例 3	3.3	19.6	17.8	17.1	12.76	10
对比例 4	3.4	18.7	16.8	15.4	17.65	45

[0088] 根据表2的测试结果可知,实施例1~9中所提供的有机电致发光器件,在以共振型TADF材料作为敏化剂、宽带隙材料作为主体材料、磷光材料作为染料时,在5000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率高于19.5%,在10000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率高于18.5%,最大外量子效率在21.0%以上,表现出较小的效率滚降,尤其是高亮度(10000cd/m<sup>2</sup>)下的效率滚降均在12.00%以下。说明采用本实施例的技术方案,可以有效提升器件效率,显著降低效率滚降,尤其是显著降低器件在高亮度下的效率滚降。

[0089] 并且,实施例1~9中所提供的有机电致发光器件,T90寿命均达到了90h以上,因此具有较高的寿命。

[0090] 进一步对比实施例1~7和实施例8~9的测试结果可知,当主体材料在发光层材料中的质量浓度为50~90wt%,和/或共振型TADF材料的掺杂浓度为10~40wt%时,有机电致发光器件在5000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率高于22.0%,在10000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率高于21.5%,最大外量子效率在22.5%以上,且效率滚降均在10.00%以下,此外T90寿命均在100h以上,说明有机电致发光器件的整体性能更加突出。

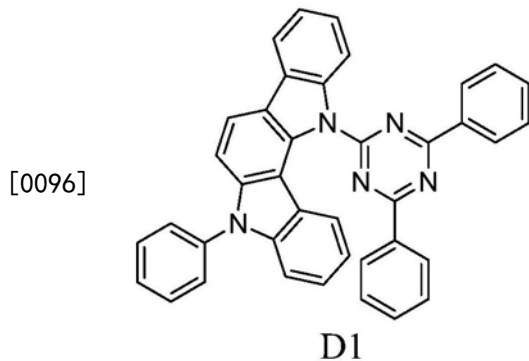
[0091] 对比例1

[0092] 对比例1提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例1基本一致,只是发光层的材料中不含共振型TADF材料,具体对比例1的发光层所用材料和器件性能测试结果可分别参见表1和表2。

[0093] 由表2的测试结果可知,当发光层中不含有共振型TADF材料时,对比例1中器件的外量子效率较低,在5000cd/m<sup>2</sup>和10000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率均低于17%,显著低于实施例1;而且对比例1中的器件在10000cd/m<sup>2</sup>下的效率滚降达到了20%以上,明显高于实施例1。此外,对比例1中器件的寿命也明显低于实施例1以及其它实施例。说明采用共振型TADF材料作为敏化剂,能够显著提高器件的外量子效率、降低效率滚降,尤其是降低高亮度下的效率滚降,此外还能显著提高器件寿命。

[0094] 对比例2

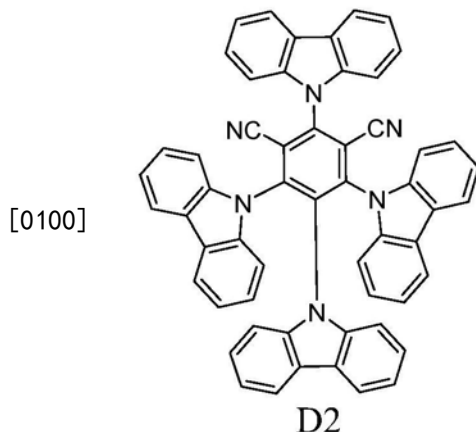
[0095] 对比例2提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例3基本一致,只是将发光层中作为敏化剂的共振型TADF材料替换为下述化合物D1(非共振型热活化延迟荧光材料)。具体对比例2的发光层所用材料和器件性能测试结果可分别参见表1和表2。



[0097] 与实施例3的器件性能相比,对比例2中器件的外量子效率明显较低且效率滚降明显较高,此外寿命也较短。说明采用共振型TADF材料作为敏化剂,能够显著提高器件的外量子效率、降低效率滚降,尤其是降低高亮度下的效率滚降,此外还能显著提高器件寿命。

[0098] 对比例3

[0099] 对比例3提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例5基本一致,只是发光层中作为敏化剂的共振型TADF材料为下述化合物D2(非共振型热活化延迟荧光材料)。具体对比例3的发光层所用材料和器件性能测试结果可分别参见表1和表2。



[0101] 与实施例5的器件性能相比,对比例3中器件的外量子效率明显较低且效率滚降明

显较高,此外寿命也较短。说明采用共振型TADF材料作为敏化剂,能够显著提高器件的外量子效率、降低效率滚降,尤其是降低高亮度下的效率滚降,此外还能显著提高器件寿命。

[0102] 对比例4

[0103] 对比例4提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例1基本相同,只是发光层采用化合物M-6(共振型TADF材料)作为主体材料,以磷光材料GPD-5作为染料。对比例4的器件性能测试结果参见表2。

[0104] 由表2的测试结果对比可知,相较于以共振型TADF材料作为主体材料、以磷光材料作为染料的对比例4,以宽带隙材料作为主体材料、以共振型TADF材料作为敏化剂、以磷光材料作为染料的实施例1~9的器件性能更佳,尤其体现在最大外量子效率更高、高亮度下效率滚降更低、寿命更长。

[0105] 实施例10~17

[0106] 实施例10~17分别提供一种有机电致发光器件,器件结构均为:ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/主体材料:共振型TADF材料:传统荧光材料(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。但是发光层的材料组成不同。具体发光层中材料的组成如表3所示,器件性能测试结果如表4所示。

[0107] 表3

[0108]

编号	发光层材料		
	主体材料	敏化剂	染料(客体材料)
实施例 10	TDH-6	M-2: 15wt%	FD1: 2wt%
实施例 11	TDH-33	M-4: 20wt%	FD2: 3wt%
实施例 12	TDH-14	M-4: 25wt%	FD10: 8wt%
实施例 13	TDH-27	M-6: 25wt%	FD12: 5wt%
实施例 14	TDH-29	M-10: 40wt%	FD13: 10wt%
实施例 15	TDH-10	M-6: 30wt%	FD18: 5wt%
实施例 16	TDH37	M-60: 5wt%	FD-14: 6wt%
实施例 17	TDH39	M-62: 50wt%	FD-18: 8wt%
对比例 5	TDH-6	/	FD1: 2wt%
对比例 6	TDH-33	D3: 20wt%	FD2: 3wt%
对比例 7	TDH-10	D2: 30wt%	FD18: 5wt%
对比例 8	M-6	/	FD-15: 12wt%

[0109] 表4

[0110]

编号	开启电压/ V	最大外量子 效率/100%	1000cd/m <sup>2</sup> 外量 子效率/100%	效率滚降 /100%	LT90/h
实施例 10	3.2	16.1	14.6	9.32	50
实施例 11	3.3	16.5	14.8	10.30	55
实施例 12	3.2	14.8	12.5	11.49	48
实施例 13	3.3	13.9	12.4	10.79	51
实施例 14	3.0	17.8	15.6	12.36	62
实施例 15	3.0	17.7	15.9	10.17	68
实施例 16	3.2	12.8	11.1	13.28	45

[0111]

实施例 17	3.1	13.1	11.3	13.74	44
对比例 5	3.6	3.9	2.8	28.21	38
对比例 6	3.3	12.1	9.9	18.18	8
对比例 7	3.1	15.5	13.6	12.26	15
对比例 8	3.4	11.9	8.7	26.89	35

[0112] 根据表4的测试结果可知,实施例10~17中所提供的有机电致发光器件,以宽带隙材料作为主体材料、以共振型TADF材料作为敏化剂、传统荧光材料作为染料,在1000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率高于11.0%、最大外量子效率高于12.5%,效率滚降在14.00%以下。说明采用本实施例的技术方案,可以有效提升器件效率,显著降低效率滚降。

[0113] 并且,实施例10~17中所提供的有机电致发光器件,T90寿命达到了40h以上,因此具有较高的寿命。

[0114] 进一步对比实施例10~15和实施例16~17的测试结果可知,当主体材料在发光层材料中的质量浓度为50~90wt%,和/或共振型TADF材料的掺杂浓度为10~40wt%时,有机电致发光器件在1000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率高于12.0%,最大外量子效率在13.5%以上,效率滚降均在12.50%以下,T90寿命均在45h以上,有机电致发光器件的整体性能更加突出。

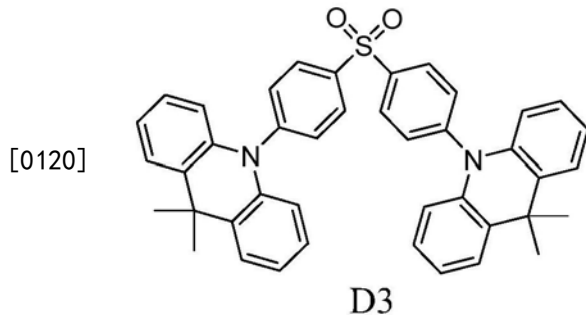
[0115] 对比例5

[0116] 对比例5提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例10基本一致,只是发光层的材料中不含共振型TADF材料,具体发光层所用材料和器件性能测试结果可分别参见表3和表4。

[0117] 由表4的测试结果可知,对比例5的最大外量子效率以及1000cd/m<sup>2</sup>下的外量子效率均明显低于实施例10,且效率滚降明显高于实施例10;此外对比例4中器件的寿命明显低于实施例10。说明采用共振型TADF材料作为敏化剂,能够显著提高器件的外量子效率、降低效率滚降,此外还能显著提高器件寿命。

[0118] 对比例6

[0119] 对比例6提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例11基本一致,只是发光层中作为敏化剂的共振型TADF材料为下述化合物D3(非共振型热活化延迟荧光材料)。具体对比例6的发光层所用材料和器件性能测试结果可分别参见表3和表4。



[0121] 由表4的测试结果可知,与实施例11的器件性能相比,对比例6中器件的外量子效率明显较低且效率滚降明显较高,此外寿命也较短。说明采用共振型TADF材料作为敏化剂,能够显著提高器件的外量子效率、降低效率滚降,此外还能显著提高器件寿命。

[0122] 对比例7

[0123] 对比例7提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例15基本一致,只是发光层中作为敏化剂的共振型TADF材料为化合物D2(非共振型热活化延迟荧光材料)。具体对比例7的发光层所用材料和器件性能测试结果可分别参见表3和表4。

[0124] 由表4的测试结果可知,与实施例15的器件性能相比,对比例7中器件的外量子效率明显较低且效率滚降明显较高,此外寿命也较短。说明采用共振型TADF材料作为敏化剂,能够显著提高器件的外量子效率、降低效率滚降,此外还能显著提高器件寿命。

[0125] 对比例8

[0126] 对比例8提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例10基本相同,只是发光层采用化合物M-6(共振型TADF材料)作为主体材料,以化合物FD-15(传统荧光材料)作为染料。对比例8的器件性能测试结果参见表4。

[0127] 由表4的测试结果可知,相较于以共振型TADF材料作为主体材料、以传统荧光材料作为染料的对比例8,以宽带隙材料作为主体材料、以共振型TADF材料作为敏化剂、且以传统荧光材料作为染料的实施例10~17的器件整体性能更佳,尤其体现在最大外量子效率更高、效率滚降更低、寿命更长。

[0128] 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。

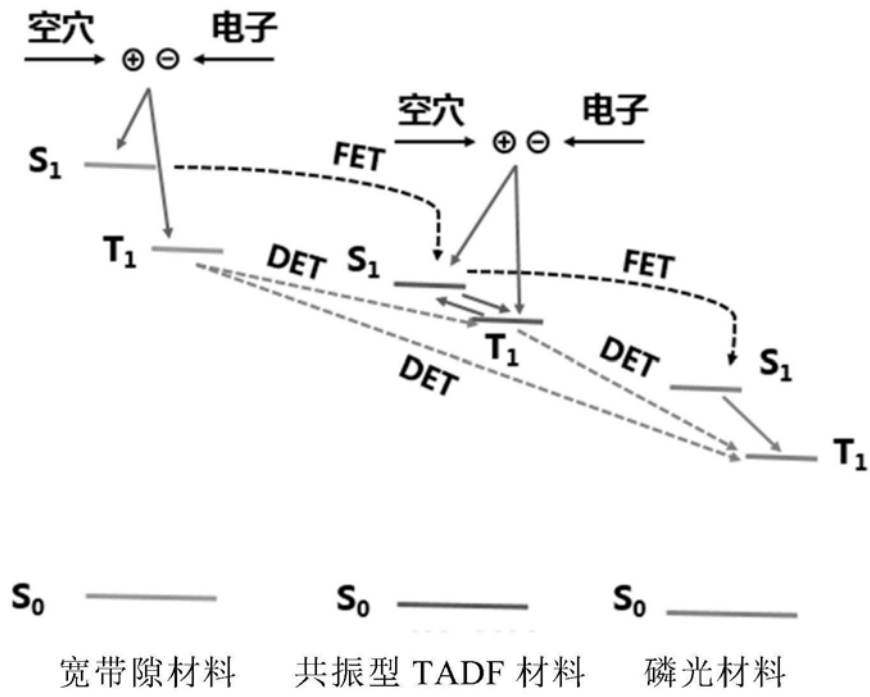


图1

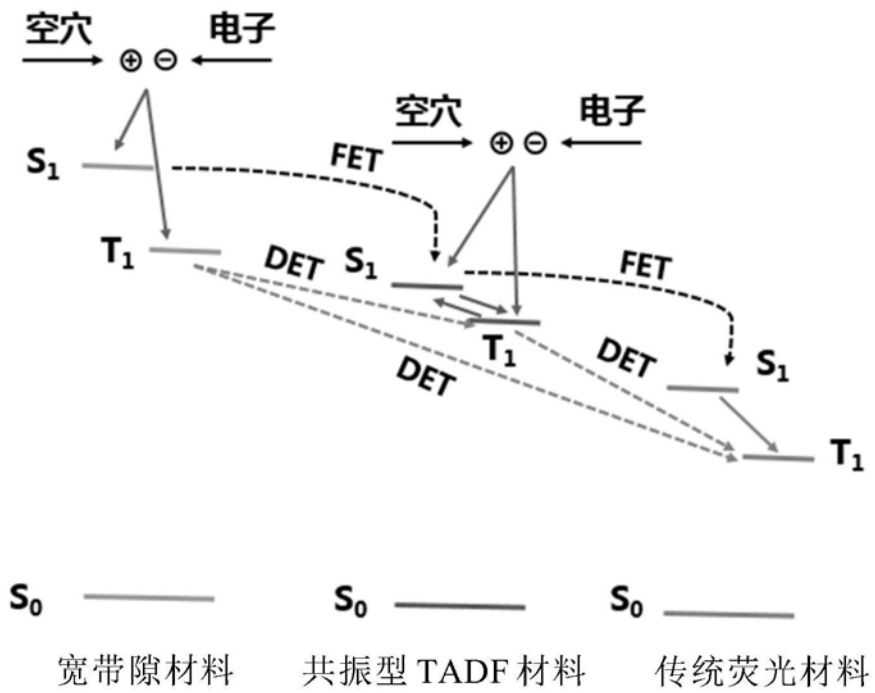


图2

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	<a href="#">CN109817837A</a>	公开(公告)日	2019-05-28
申请号	CN201910098984.4	申请日	2019-01-31
[标]发明人	魏金贝 李国孟 李维维 李梦真		
发明人	魏金贝 李国孟 李维维 李梦真		
IPC分类号	H01L51/54		
代理人(译)	刘会景 刘芳		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置。该有机电致发光器件包括发光层，该发光层的材料包括主体材料、共振型热活化延迟荧光材料和客体材料。本发明通过在发光层中使用共振型热活化延迟荧光材料作为敏化剂，能够降低有机电致发光器件以及显示装置的效率滚降，并延长有机电致发光器件以及显示装置的使用寿命。

