



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110172340 A

(43)申请公布日 2019.08.27

(21)申请号 201910560747.5

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2019.06.26

(71)申请人 武汉华星光电半导体显示技术有限公司

地址 430079 湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道666号光谷生物创新园C5栋305室

(72)发明人 王彦杰

(74)专利代理机构 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙) 44300

代理人 黄威

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

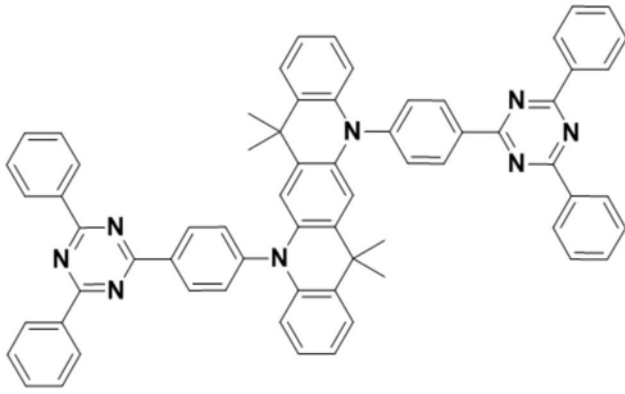
权利要求书4页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

热活化延迟荧光材料及其制备方法、有机电致发光器件

(57)摘要

本发明公开了一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、有机电致发光器件,所述热活化延迟荧光材料具有A-D-A结构,其中,A为电子受体,D为电子给体,所述热活化延迟荧光材料的外量子效率高于40%。所述热活化延迟荧光材料中形成A-D-A结构,使之具有高的分子水平偶极取向,以提高外量子效率,同时提高热活化延迟荧光材料的合成效率。



5. 一种制备方法,用以制作权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,包括以下步骤:

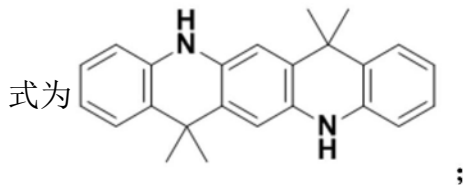
提供具有电子给体的第一化合物和具有电子受体的第二化合物;

将所述第一化合物、所述第二化合物以及催化剂、叔丁醇钠加入至施兰克瓶中,用氩气对所述施兰克瓶进行抽换气,然后向所述施兰克瓶中加入无水无氧甲苯,在氩气保护下,回流反应12小时-24小时,得到第一混合溶液;

对所述第一混合溶液用二氯甲烷萃取多次,每次萃取后用蒸馏水进行水洗,得到第一萃取液;

将所述第一萃取液用无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,之后用200-300目的硅胶进行柱层析,并用淋洗液淋洗,得到所述热激活延迟荧光材料;所述热活化延迟荧光材料外量子效率高于40%。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述第一化合物中的电子给体的结构



在所述的提供具有电子给体的第一化合物的步骤中,包括以下步骤:

将2,2'-((1,4-亚苯基-二(胍基))-二(2,1-亚苯基))-二(2-丙醇)、浓盐酸和冰醋酸加入到反应瓶中,在温度为80℃条件下反应1-3天,反应完毕后,得到第二混合溶液;

将所述第二混合溶液倒入冷水中,所述冷水温度为0-10℃,用乙醚萃取多次,每次萃取后用碳酸钠水溶液淋洗和蒸馏水水洗,得到第二萃取液;

将所述第二萃取液用无水硫酸钠干燥,之后旋去溶剂,得到加入石油醚稀释,降温至0℃到零下20℃后结晶得到所述的第一化合物。

7. 一种有机电致发光器件,其特征在于,采用如权利要求1所述的热活化延迟荧光材料。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,包括第一电极;

空穴注入层,设于所述第一电极上;

空穴传输层,设于所述空穴注入层上;

发光层,设于所述空穴传输层上,所述发光层中具有所述热活化延迟荧光材料以及9,9'-(1,3-苯基)二-9-氢-咪唑;

电子传输层,设于所述发光层上;

第二电极,设于所述电子传输层上。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一电极为阳极,所述第二电极为阴极,所述阳极所用材料为氧化铟锡,所述阴极所用材料为铝或氟化锂。

10. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件,其特征在于,

所述空穴注入层所用材料为2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲;

所述空穴传输层所用材料为(4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺];

所述电子传输层所用材料为1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

热活化延迟荧光材料及其制备方法、有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,具体为一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(organic lighting-emitting diodes,OLEDs),由于主动发光、可视角度大、相应速度快、温度适应范围宽、驱动电压低、功耗小、亮度大、生产工艺简单、轻薄、且可以柔性显示等优点,在OLED显示和照明领域表现出巨大的应用前景,吸引了科研工作者和公司的关注。目前,三星、LG已经实现OLEDs应用在手机上。

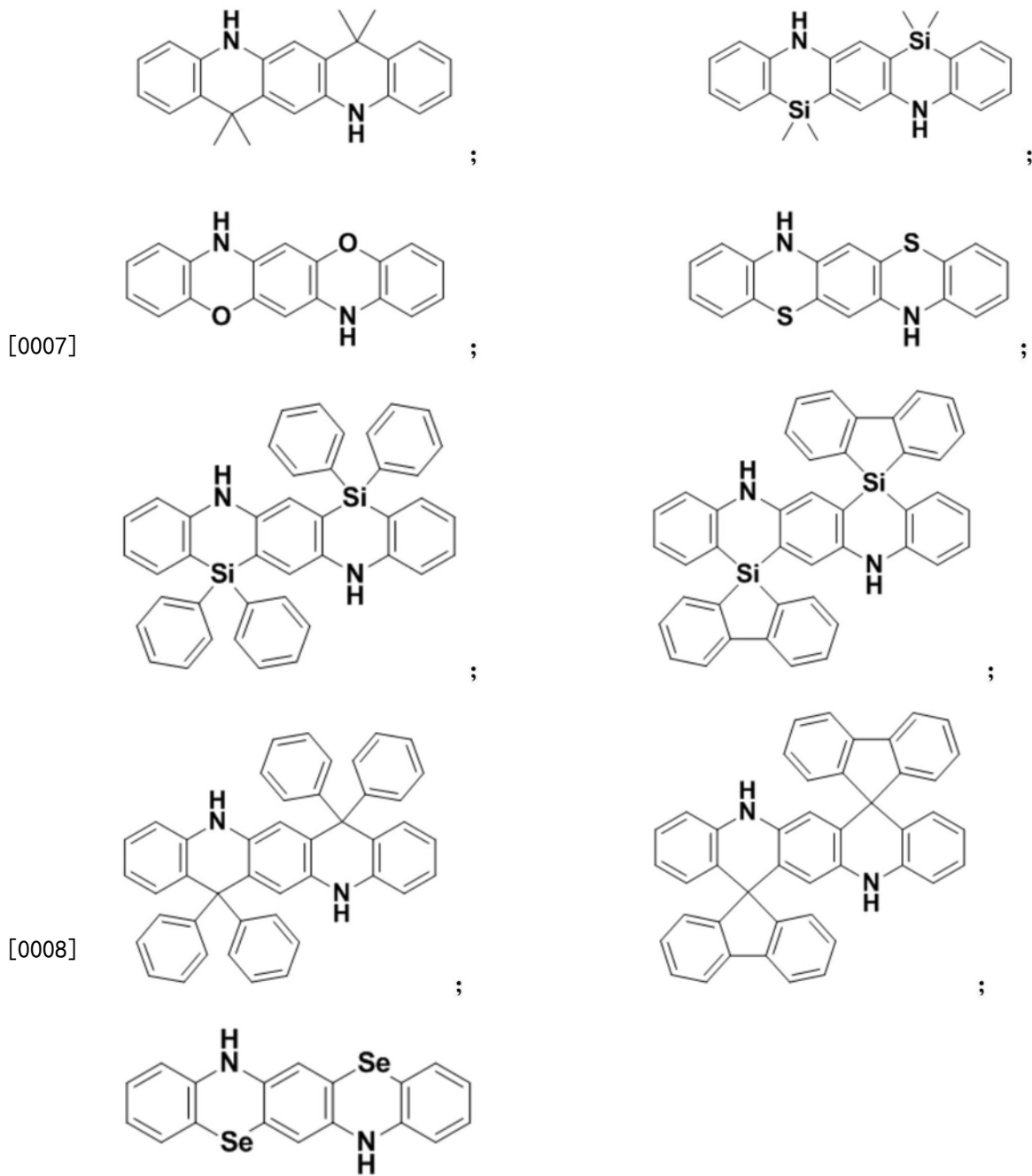
[0003] 在有机电致发光器件中,发光层材料的优劣是有机电致发光器件能否产业化起决定作用。通常的发光层材料由主体和客体发光材料,而发光材料的发光效率和寿命是发光材料好坏的两个重要指标。早期的有机电致发光器件中的发光材料为传统荧光材料,由于在OLED显示装置中,单重态和三重态的激子比例为1:3,而传统荧光材料只能利用单重态激子发光,因此,传统荧光材料的有机电致发光器件的理论内量子效率为25%。金属配合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合效应,使得其能够实现单重态激子和三重态激子的100%利用率;并且现在也已经用在红光和绿光OLED显示装置上。但是,在不使用光耦合取出层的情况下,大部分的热活化延迟荧光材料的偶极取向只有67%-77%,导致20%-30%的光不能被取出,使得器件的外量子效率在25%以下。

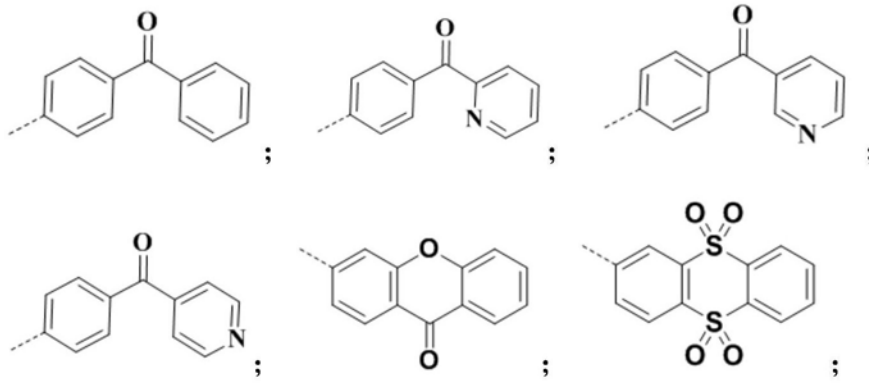
发明内容

[0004] 为解决上述技术问题:本发明提供一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、有机电致发光器件,热活化延迟荧光材料中形成A-D-A结构,其中,A为电子受体,D为电子给体,使之具有高的分子水平偶极取向,以提高外量子效率,同时提高热活化延迟荧光材料的合成效率。

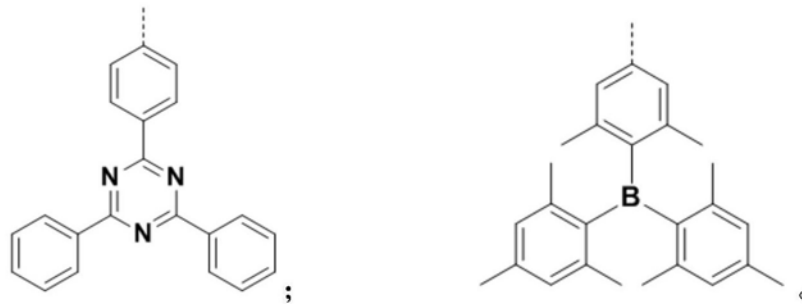
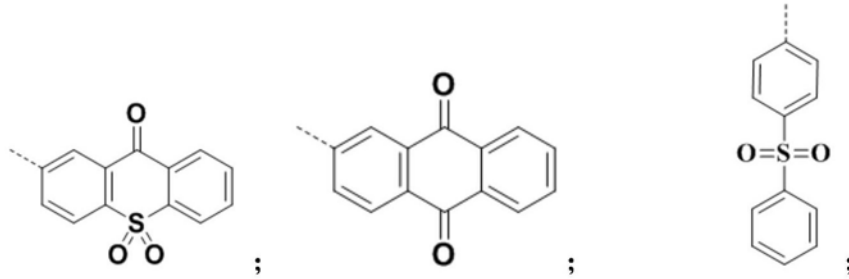
[0005] 解决上述问题的技术方案是:本发明提供一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,其具有A-D-A结构,其中,A为电子受体,D为电子给体,所述电子给体和电子受体之间形成九十度且正负十度之间的扭曲结构,所述热活化延迟荧光材料外量子效率高于40%。

[0006] 在本发明一实施例中,所述电子给体的结构式包括如下结构式中的至少一种:

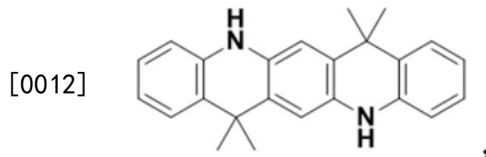




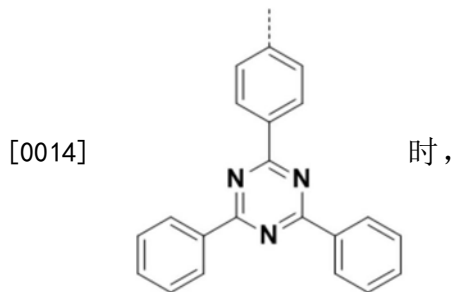
[0010]



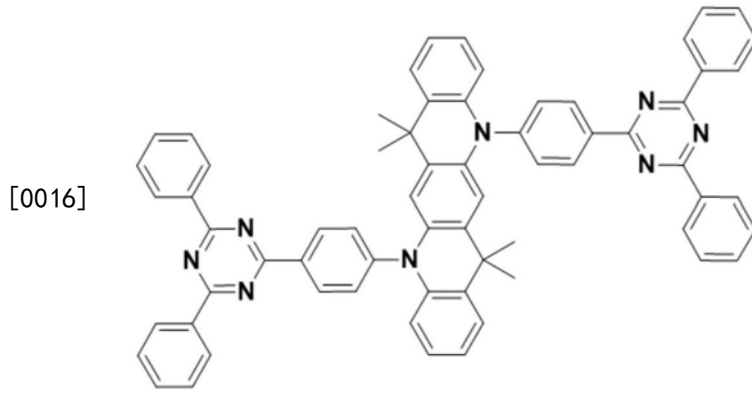
[0011] 当所述电子给体的结构为



[0013] 所述电子受体的结构式为

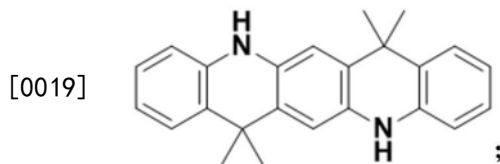


[0015] 所述热活化延迟荧光材料的结构式为



[0017] 本发明还公开了一种制备方法,用以制作所述的热活化延迟荧光材料,包括以下步骤:提供具有电子给体的第一化合物和具有电子受体的第二化合物;将所述第一化合物、所述第二化合物以及催化剂、叔丁醇钠加入至施兰克瓶中,用氩气对所述施兰克瓶进行抽换气,然后向所述施兰克瓶中加入无水无氧甲苯,在氩气保护下,回流反应12小时-24小时,得到第一混合溶液;对所述第一混合溶液用二氯甲烷萃取多次,每次萃取后用蒸馏水进行水洗,得到第一萃取液;将所述第一萃取液用无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,之后用200-300目的硅胶进行柱层析,并用淋洗液淋洗,得到所述热激活延迟荧光材料;所述热活化延迟荧光材料外量子效率高于40%。

[0018] 在本发明一实施例中,所述第一化合物中的电子给体的结构式为



[0020] 在所述的提供具有电子给体的第一化合物的步骤中,包括以下步骤:将2,2'-(1,4-亚苯基-二(肼基))-二(2,1-亚苯基))-二(2-丙醇)、浓盐酸和冰醋酸加入到反应瓶中,在温度为80℃条件下反应1-3天,反应完毕后,得到第二混合溶液;将所述第二混合溶液倒入冷水中,所述冷水温度为0-10℃,用乙醚萃取多次,每次萃取后用碳酸钠水溶液淋洗和蒸馏水水洗,得到第二萃取液;将所述第二萃取液用无水硫酸钠干燥,之后旋去溶剂,得到加入石油醚稀释,降温至0℃到零下20℃后结晶得到所述的第一化合物。

[0021] 本发明还公开了一种有机电致发光器件,采用所述的热活化延迟荧光材料。

[0022] 在本发明一实施例中,所述的有机电致发光器件包括第一电极;空穴注入层,设于所述第一电极上;空穴传输层,设于所述空穴注入层上;发光层,设于所述空穴传输层上,所述发光层中具有所述热活化延迟荧光材料以及9,9'-(1,3-苯基)二-9-氢-咔唑;电子传输层,设于所述发光层上;第二电极,设于所述电子传输层上。

[0023] 在本发明一实施例中,所述第一电极为阳极,所述第二电极为阴极,所述阳极所用材料为氧化铟锡,所述阴极所用材料为铝或氟化锂。

[0024] 在本发明一实施例中,所述空穴注入层所用材料为2,3,6,7,10,11-六氟基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲;所述空穴传输层所用材料为(4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺];所述电子传输层所用材料为1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

[0025] 本发明的有益效果是:本发明的热活化延迟荧光材料,其具有电子给体D和电子受体A,通过刚性大平面的电子给体D和电子受体A进行连接形成A-D-A。此外电子给体D和电子

受体A具有接近90°(九十度且正负十度之间)的扭曲结构,能够有效以抑制分子的聚集和降低电子给体D和电子受体A之间的最高占有分子轨道(HOMO)和最低占有分子轨道(LUMO)之间的电子云重叠程度及增加分子的刚性;从而获得超过40%的EQE和弱滚降的器件性能。本发明的热活化延迟荧光材料的制备方法,能够有效的提高了合成效率。本发明的有机电致发光器件,其具有本发明的热活化延迟荧光材料,能够有效的提高发光效率。

附图说明

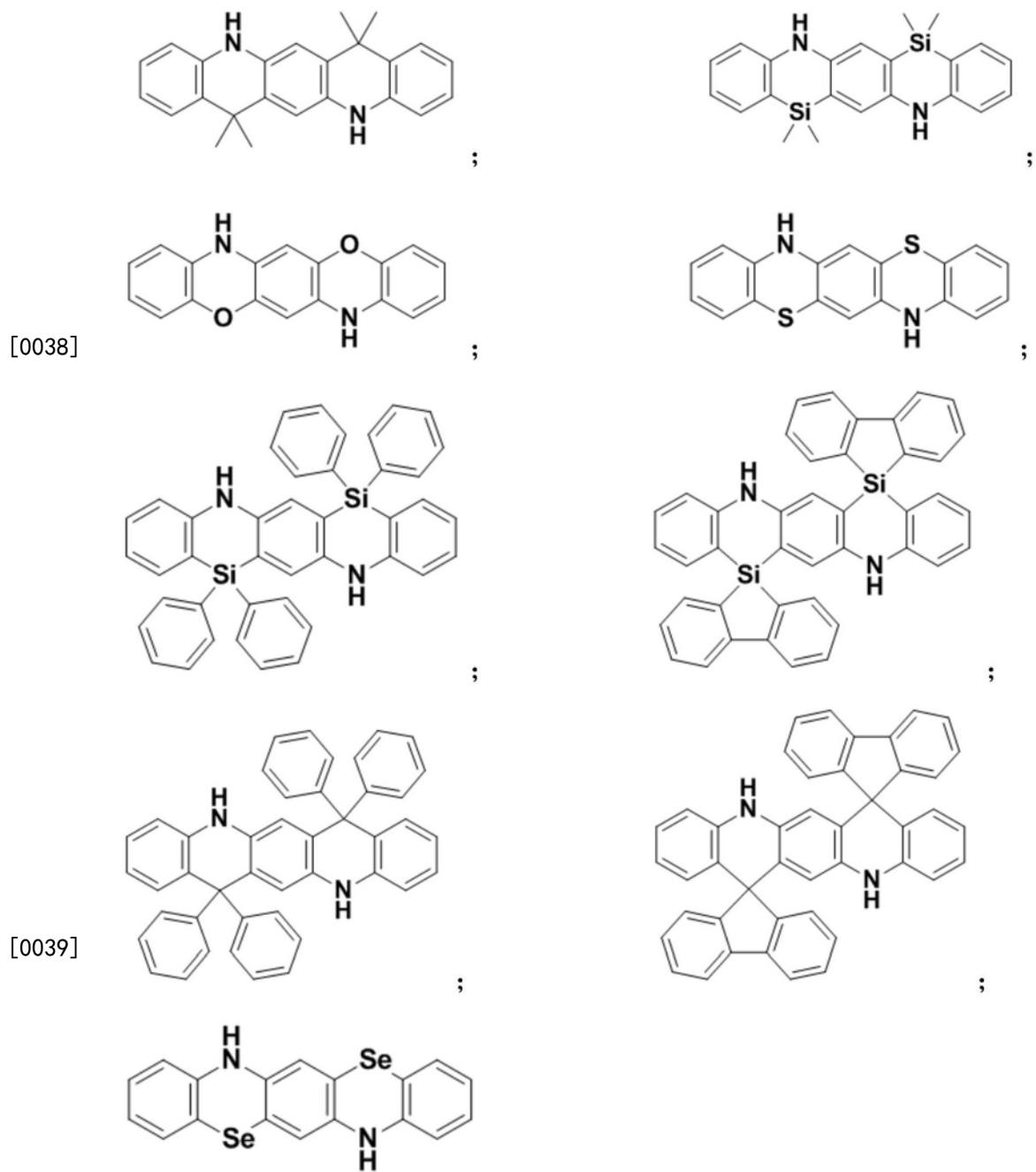
- [0026] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步解释。
- [0027] 图1是本发明实施例中的制备方法制得的热活化延迟荧光材料的荧光光谱图。
- [0028] 图2是本发明实施例中有机电致发光器件结构图。
- [0029] 附图标记:
- [0030] 10有机电致发光器件;
- [0031] 1第一电极; 2空穴注入层;
- [0032] 3空穴传输层; 4发光层;
- [0033] 5电子传输层; 6第二电极。
- [0034] 附图标记:

具体实施方式

[0035] 以下实施例的说明是参考附加的图式,用以例示本发明可用以实施的特定实施例。本发明所提到的方向用语,例如「上」、「下」、「前」、「后」、「左」、「右」、「顶」、「底」等,仅是参考附加图式的方向。因此,使用的方向用语是用以说明及理解本发明,而非用以限制本发明。

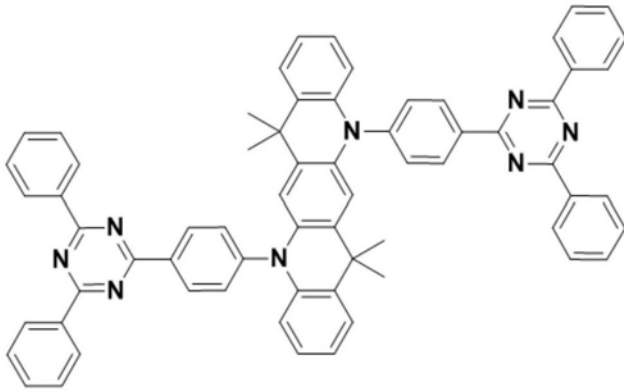
[0036] 本发明提供一种热活化延迟荧光材料,其具有A-D-A结构,其中,A为电子受体,D为电子给体。

[0037] 所述电子给体的结构式包括如下结构式中的至少一种:



[0040] 所述电子受体结构式包括如下结构式中的至少一种：

[0047]

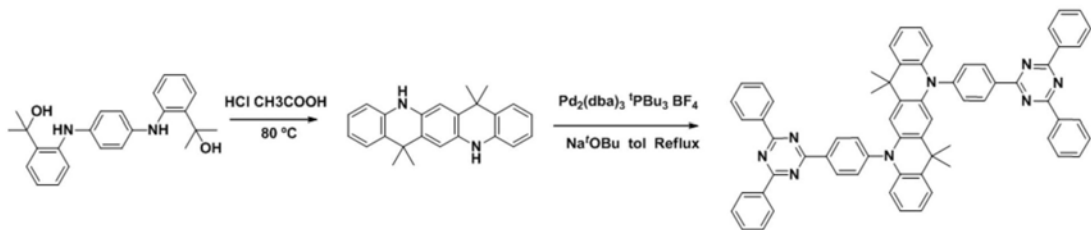


[0048] 本发明的所述热活化延迟荧光材料,其具有A-D-A结构,电子给体D和和电子受体A具有接近九十度的扭曲结构,使之具有高的分子偶极取向,其分子偶极取向大于85%,能够有效以抑制分子的聚集和降低电子给体D和和电子受体A之间的HOMO和LUMO的重叠程度及增加分子的刚性;从而获得超过40%的EQE和弱滚降的器件性能。

[0049] 外量子效率高于40%。

[0050] 本发明还公开了一种制备方法,用以制作所述的热活化延迟荧光材料,下面,以制备如下结构式的所述热活化延迟荧光材料为例,对本发明的制备方法作进一步解释,其中,所述制备方法的反应过程如下反应式所示:

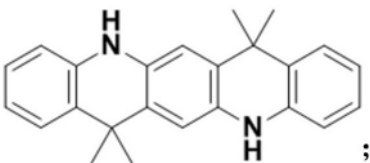
[0051]



[0052] 下面,结合上述的反应式,对本发明的制备方法进行进一步解释,其包括以下步骤:

[0053] 提供具有电子给体的第一化合物和具有电子受体的第二化合物;所述第一化合物中的电子给体的结构式为

[0054]



[0055] 在所述的提供具有电子给体的第一化合物的步骤中,包括以下步骤:将2,2'-(1,4-亚苯基-二(胍基))-二(2,1-亚苯基))-二(2-丙醇),7.53g,20mmol、浓盐酸50mL和冰醋酸150mL加入到反应瓶中,在温度为80℃条件下反应1-3天,反应完毕后,得到第二混合溶液;将所述第二混合溶液倒入冷水中,所述冷水温度为0-10℃,用乙醚萃取多次,每次萃取后用碳酸钠水溶液淋洗和蒸馏水水洗,得到第二萃取液;将所述第二萃取液用无水硫酸钠干燥,之后旋去溶剂,得到加入石油醚15mL稀释,降温至0℃到零下20℃后结晶得到黄绿色晶体,即所述的第一化合物,产率为65%。

[0056] 将所述第一化合物3.40g,10mmol、所述第二化合物8.54g,22mmol以及催化剂、叔丁醇钠25mmol加入至施兰克瓶中,本实施例中,所述催化剂为Pd2(dba)3/tPBuBF4;用氩气

对所述施兰克瓶进行抽换气,然后向所述施兰克瓶中加入无水无氧甲苯40mL,在氩气保护下,回流反应12小时-24小时,得到第一混合溶液;对所述第一混合溶液用二氯甲烷萃取多次,每次萃取后用蒸馏水进行水洗,得到第一萃取液;将所述第一萃取液用无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,之后用200-300目的硅胶进行柱层析,并用淋洗液淋洗,得到白色固体,即所述热激活延迟荧光材料,产率为65%。所述热活化延迟荧光材料外量子效率高于40%。

[0057] 通过本实施例的制备方法制备热活化延迟荧光材料,能够有效合成热活化延迟荧光材料,同时能够提高合成效率。

[0058] 为了验证本发明的热活化延迟荧光材料的特性是否满足有机电致发光器件的要求,因此本实施例中将通过本实施例的制备方法得到的热活化延迟荧光材料进行光谱实验和光物理数据检测。得到如图1所示的荧光光谱图以及如表1所示的光物理数据。

[0059] 表1为本发明的热活化延迟荧光材料的光物理数据,包括基于B3LYP理论计算的最低单重态(S₁)和最低三重态能级(T₁)、PLQY和分子偶极取向率(Θ)。

[0060]

	PL Peak (nm)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	ΔE_{ST} (eV)	PLQY (%)	Θ (%)
热活化延迟荧光材料	546	2.55	2.49	0.06	98	99

[0061] 从图1中可知,本发明的热活化延迟荧光材料其有效光谱的波长在500nm-650nm之间。因此,可以在此范围内调节分子的发光光谱。由表1可知,本发明的热激活延迟荧光材料具有较小的最低单重态和三重能级差(ΔE_{ST})。同时,其分子偶极取向率(Θ)达到99%。光致发光量子产率(PLQY)达到98%。可见本发明的热活化延迟荧光材料有效的提高了外量子效率。

[0062] 如图2所示,本发明还公开了一种有机电致发光器件10,包括所述的热活化延迟荧光材料。具体的,所述的有机电致发光器件10包括第一电极1、空穴注入层2、空穴传输层3、发光层4、电子传输层5、第二电极6。其中,所述空穴注入层2设于所述第一电极1上;所述空穴传输层3设于所述空穴注入层2上;所述发光层4设于所述空穴传输层3上,所述发光层4所用材料包括所述热激活延迟荧光材料;所述电子传输层5设于所述发光层4上;所述第二电极6设于所述电子传输层5上。

[0063] 本实施例中,所述第一电极1为阳极,其所用材料为氧化铟锡;所述第二电极6为阴极,其所用材料为氟化锂或铝中的一种。

[0064] 本实施例中,所述空穴注入层2所用材料为2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲;所述空穴传输层3所用材料为(4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺];所述电子传输层5所用材料为1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

[0065] 本发明的有机电致发光器件10,在发光层4采用所述的热活化延迟荧光材料,有效的提高了有机电致发光器件10的发光效率。

[0066] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

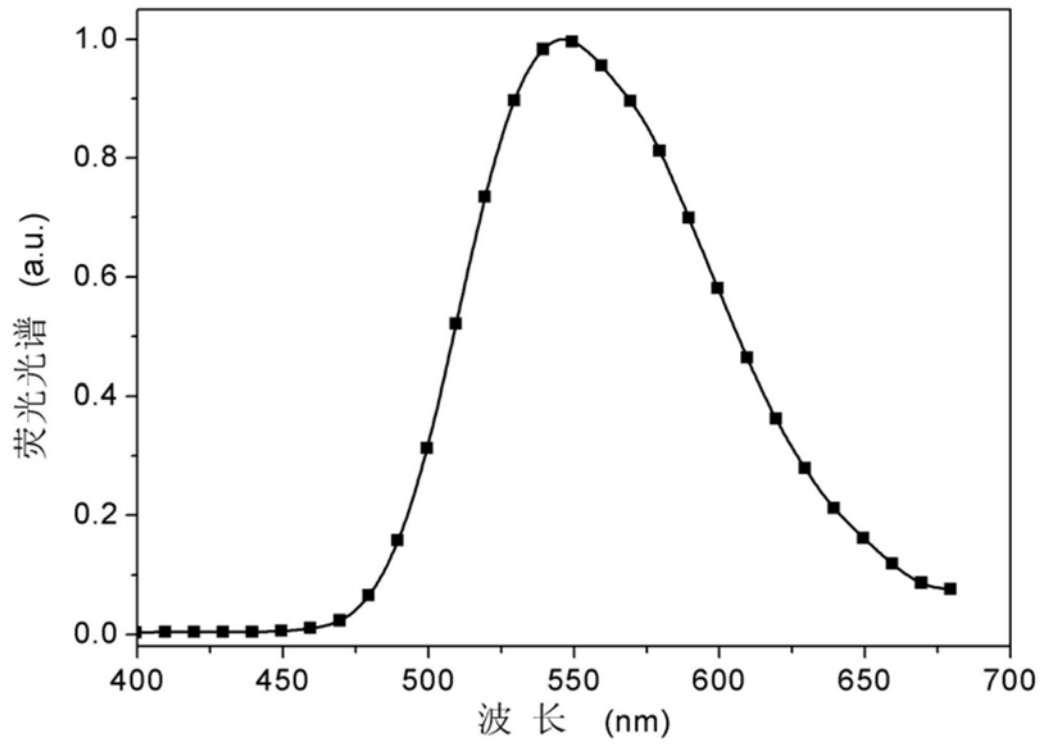


图1

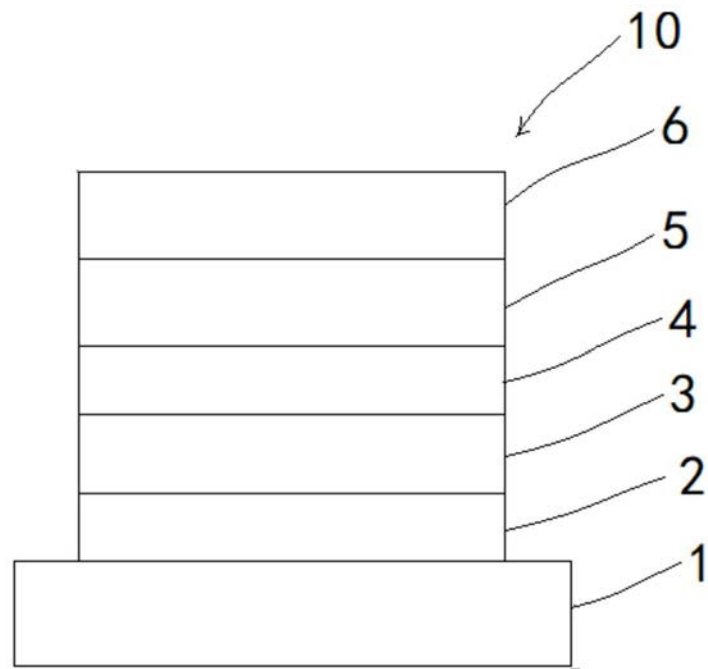


图2

专利名称(译)	热活化延迟荧光材料及其制备方法、有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN110172340A	公开(公告)日	2019-08-27
申请号	CN201910560747.5	申请日	2019-06-26
[标]发明人	王彦杰		
发明人	王彦杰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D471/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1074 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	黄威		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、有机电致发光器件，所述热活化延迟荧光材料具有A-D-A结构，其中，A为电子受体，D为电子给体，所述热活化延迟荧光材料的外量子效率高于40%。所述热活化延迟荧光材料中形成A-D-A结构，使之具有高的分子水平偶极取向，以提高外量子效率，同时提高热活化延迟荧光材料的合成效率。

