



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108219779 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(21)申请号 201810245590.2

(22)申请日 2018.03.23

(71)申请人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72)发明人 盛磊 任大永 刘晓玲 高树坤
胡葆华 胡丽丽

(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务
所(普通合伙) 37234

代理人 刘志毅

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/20(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

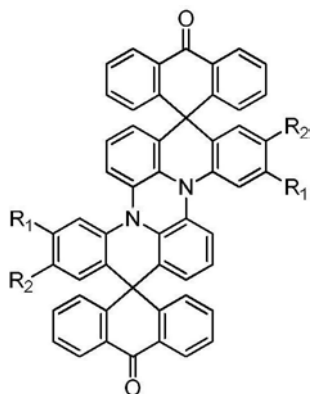
(54)发明名称

一种热活化延迟荧光材料及应用

(57)摘要

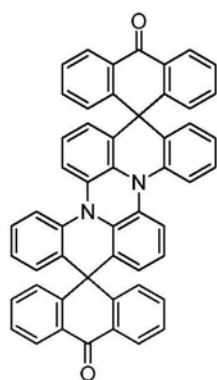
本发明属于有机电致发光领域,尤其涉及一种热活化延迟荧光材料及应用。本发明提供一类具有双螺型结构的新型小分子有机电致发光材料,该类材料同时具有拉电子的蒽酮结构单元和供电子的三芳香胺结构单元,具有D-A型分子结构和非常小的三重激发态-单重激发态能级差 ΔE_{st} ,具有较大的空间位阻和优良的薄膜稳定性,具有适当的分子质量和优良的热稳定性,适合小分子有机电致发光器件的蒸镀制程。以本发明的材料作为有机电致发光器件的发光层制作的有机电致发光器件,展示了较好的效能,器件的最大亮度6350-7640cd/m²,最大电流效率27.2-30.2cd/A,器件效率优良。

1. 一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,其结构式如下:

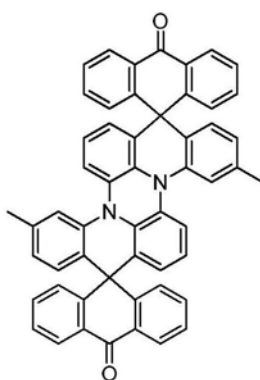


其中, R_1 、 R_2 各自独立地为H原子、F原子、甲基、乙基或叔丁基。

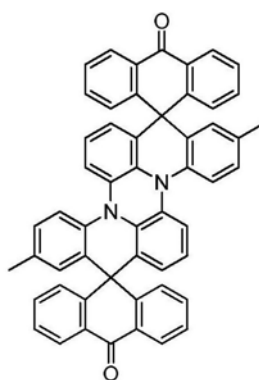
2. 根据权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,其结构式为如下结构中的任意一种:



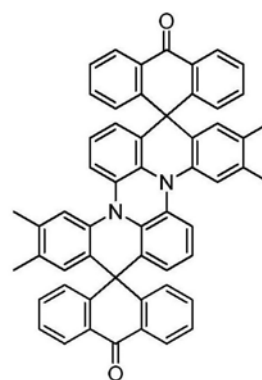
C01



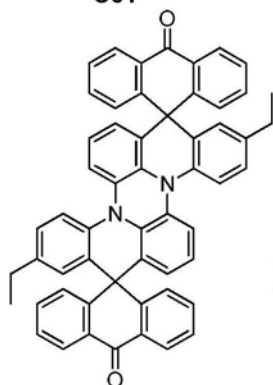
C02



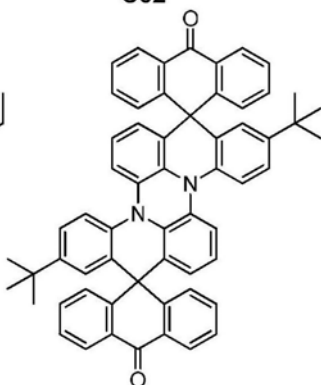
C03



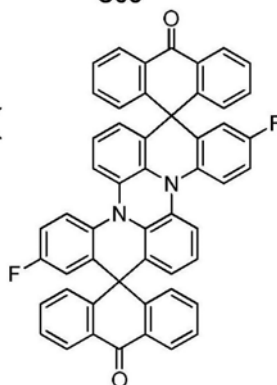
C04



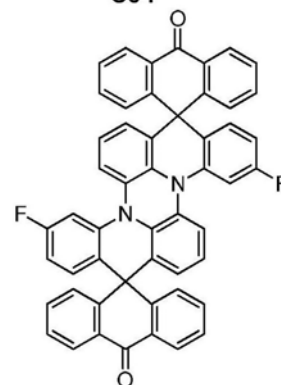
C05



C06



C07



C08

3. 一种权利要求1或2所述热活化延迟荧光材料作为发光层材料,在制作有机电致发光器件领域的应用。

一种热活化延迟荧光材料及应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,尤其涉及一种热活化延迟荧光材料及应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管 (OLED) 产生于上世纪80年代,它具有自发光、广视角、相应速度快、色域宽广、可实现柔性显示等诸多优点,经过三十年的不断发展,该技术已逐步走向成熟,目前,有机电致发光技术已经广泛应用在智能手机、平板电视、虚拟现实等诸多商品中。

[0003] 有机电致发光器件是一种电流驱动的发光器件,按照发光机制的不同,可以分为荧光器件和磷光器件两种。当电荷从电极注入器件时,由于电子自旋方向的随机性,单重态激子的比例只有25%,另外75%为三重态激子。一般情况下,荧光器件只能利用单重激发态激子发光,而磷光器件可以同时应用单重态激子和三重态激子的能量,因此,磷光器件的效率远大于荧光器件。

[0004] 磷光器件的效率虽然高于荧光器件,但磷光器件也有其不足之处,如:磷光材料主要是含有贵金属的配合物,特别是金属铱和铂的配合物,由于金属铱和铂本身价格昂贵,因此,磷光材料的价格极其昂贵,限制了磷光材料的应用空间。

[0005] 因此,开发使用荧光材料作为发光分子且能够实现高效发光的OLED器件,这样的研究方向显得极具吸引力。

[0006] 2012年,C.Adachi在Nature上发表论文 (Nature., 2012, 492, 234),首次报道了一种基于热活化延迟荧光 (TADF) 机制,实现高效发光的荧光器件,由于该类材料能够同时利用单重态激子和三重态激子的能量发光,因此其器件效率远高于传统的荧光材料,在理论上,其发光效率与磷光材料相当,因此,新型TADF材料的开发,为高效率荧光器件的制作,带来了新的方向。

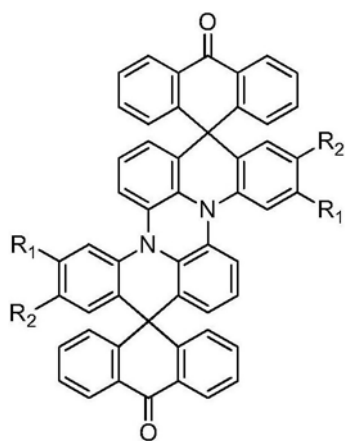
[0007] 为了实现TADF发光,有机材料需要具有极小的三重激发态-单重激发态能级差 (ΔE_{st}),这样才能够保证在激发情况下,三重态激子可进行反系间跨越,从而实现热活化延迟荧光发光。在分子结构上,TADF材料常常需要具有电子给体结构单元(简称D)和电子受体结构单元(简称A),由此组成的D-A型分子结构,有利于实现热活化延迟荧光发光。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种具热活化延迟荧光材料及应用。

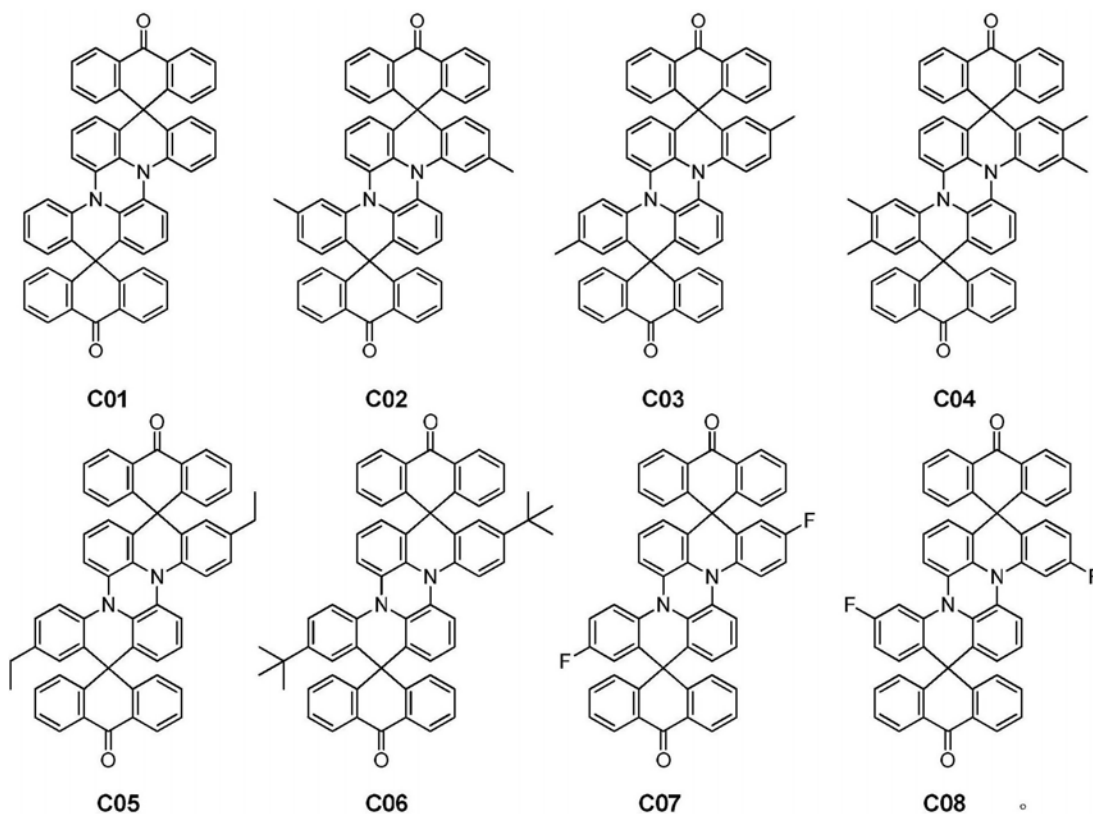
[0009] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种热活化延迟荧光材料,其结构式如下:

[0010]

[0011] 其中, R_1 、 R_2 各自独立地为H原子、F原子、甲基、乙基或叔丁基。

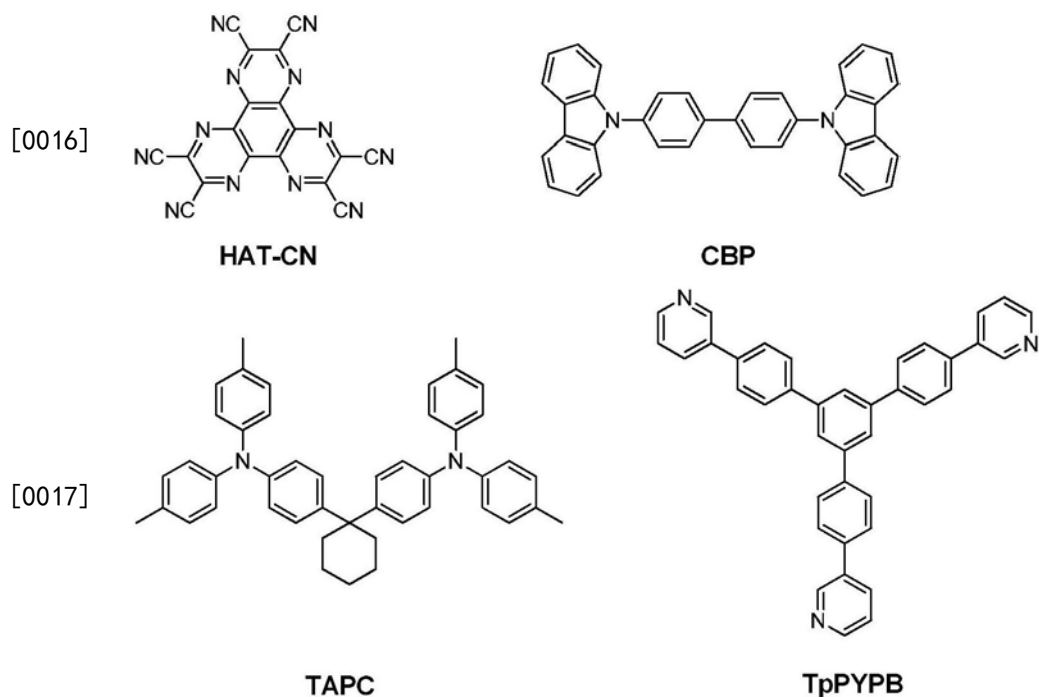
[0012] 下图所列化合物C01-C08,是符合本发明精神和原则的代表结构,应当理解,列出以下化合物结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

[0013]



[0014] 本发明的第三个目的在于提供上述热活化延迟荧光材料作为发光层材料,在制作有机电致发光器件领域的应用。

[0015] 应用时,所制备的有机电致发光器件一般包括依次迭加的ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴注入层(HAT-CN)、空穴传输层(TAPC)、发光层(本发明中所述材料+CBP)、电子传输层(TpPyPB)、电子注入层(LiF)和阴极层(A1)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。该类器件中所用到的有机化合物的分子结构式如下所示。



[0018] 本发明的有益效果是：

[0019] 1、本发明提供一类具有双螺型结构的新型小分子有机电致发光材料，结构上，该类材料同时具有拉电子的蒽酮结构单元和供电子的三芳香胺结构单元，这使得材料具有D-A型分子结构和非常小的三重激发态-单重激发态能级差 ΔE_{st} ，材料可实现热活化延迟荧光发光，该类材料可以作为小分子有机电致发光器件的发光层，特别是绿色有机电致发光器件的发光层，应用在有机电致发光领域中。

[0020] 2、本发明的材料具有较大的空间位阻和优良的薄膜稳定性，该类材料的分子质量710-830，具有适当的分子质量和优良的热稳定性，适合小分子有机电致发光器件的蒸镀制程。

[0021] 3、以本发明的材料作为有机电致发光器件的发光层制作的有机电致发光器件，展示了较好的效能，器件的最大亮度6350-7640cd/m²，最大电流效率27.2-30.2cd/A，器件效率优良。

附图说明

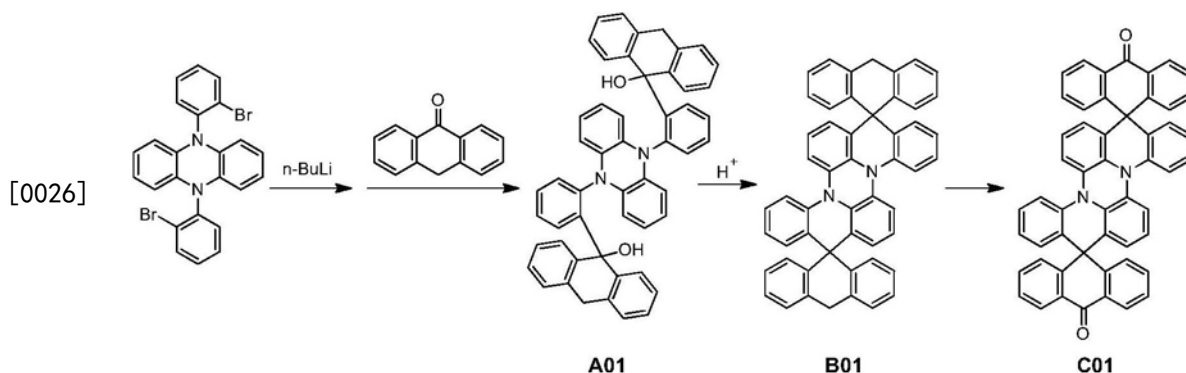
[0022] 图1为本发明有机电致发光器件的结构示意图；

[0023] 图中，101、ITO导电玻璃衬底；102、空穴注入层；103、空穴传输层；104、发光层；105、电子传输层；106、电子注入层；107、阴极层。

具体实施方式

[0024] 以下对本发明的原理和特征进行描述，所举实例只用于解释本发明，并非用于限定本发明的范围。

[0025] 实施例1化合物C01的制备



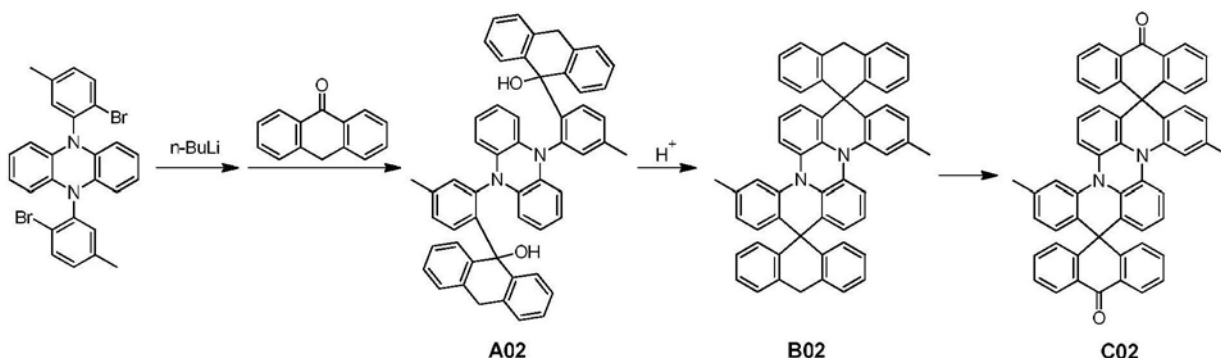
[0027] (1) 化合物A01的制备:在500mL三口瓶中,加入化合物5,10-双(2-溴苯)-5,10-二氢吩嗪(19.7g,0.04mol)、四氢呋喃(180g),降温至-78℃,滴加正丁基锂的正己烷溶液(2.2mol/L,36.5mL,0.08mol),1h滴加完毕,-78℃保温1.5h,将9-蒽酮(15.5g,0.08mol)溶于80g四氢呋喃中,慢慢滴入反应瓶中,1h滴加完毕,-78℃保温反应3h,将反应瓶移入水浴中,自然升温至0℃,滴加80g质量浓度5%的稀盐酸淬灭反应,搅拌0.5h,分液,收集有机相,减压脱除溶剂,得到A01粗产品29.6g,所得粗产品不再进行精制,直接投入下一步反应中;

[0028] (2) 化合物B01的制备:在500mL三口瓶中,加入上一步制备的化合物A01粗品29.6g,加入冰乙酸180g、质量浓度37%的浓盐酸0.5g,升温至105℃,搅拌反应3h,自然降温至40℃,有固体析出,抽滤,无水乙醇300g淋洗,收集所得粗品,过硅胶柱层析精制,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:1(v/v),进一步使用甲苯为溶剂重结晶,得到目标物B01精品8.6g,收率31.3%,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{34}N_2$,理论值686.2722,测试值686.2728;

[0029] (3) 化合物C01的制备:在500mL三口烧瓶中,加入化合物B01(8.23g,0.012mol)、二氯甲烷(280mL)、二氧化锰(2.6g,0.03mol),升温至30-32℃,保温反应32小时,降温至20℃,抽滤,500g四氢呋喃淋洗滤饼,收集滤液,减压脱去溶剂,所得粗产品使用硅胶柱层析精制,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:2(v/v),所得目标物C01粗品使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度355℃,得到2.3g目标物C01精品,收率26.8%,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{30}N_2O_2$,理论值714.2307,测试值714.2309,元素分析($C_{52}H_{30}N_2O_2$),理论值C:87.37,H:4.23,N:3.92,O:4.48,实测值C:87.34,H:4.23,N:3.91,O:4.52。

[0030] 实施例2化合物C02的制备

[0031]

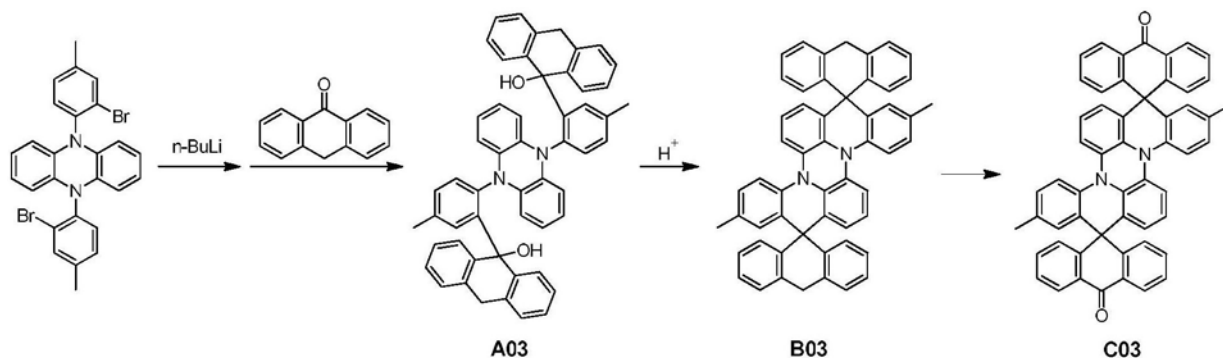


[0032] 参照实施例1,以5,10-双(2-溴-5-甲基苯)-5,10-二氢吩嗪为原料,制备化合物C02,得到目标物1.7g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{34}N_2O_2$,理论值742.2620,测试值742.2627,元素分析($C_{54}H_{34}N_2O_2$),理论值C:87.31,H:4.61,N:3.77,O:4.31,实测值C:87.33,

H:4.60,N:3.75,O:4.32。

[0033] 实施例3化合物C03的制备

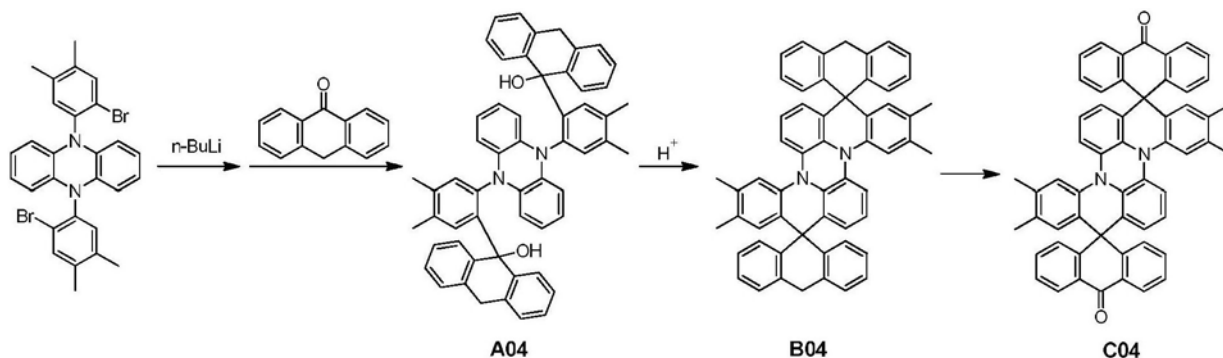
[0034]



[0035] 参照实施例1,以5,10-双(2-溴-4-甲基苯)-5,10-二氢吩嗪为原料,制备化合物C03,得到目标物1.4g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{54}H_{34}N_2O_2$,理论值742.2620,测试值742.2625,元素分析($C_{54}H_{34}N_2O_2$),理论值C:87.31,H:4.61,N:3.77,O:4.31,实测值C:87.31,H:4.63,N:3.76,O:4.30。

[0036] 实施例4化合物C04的制备

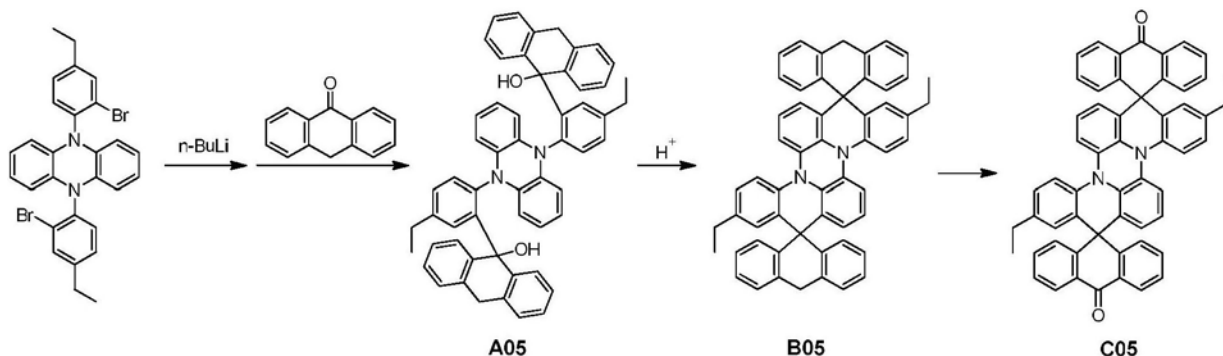
[0037]



[0038] 参照实施例1,以5,10-双(2-溴-4,5-二甲基苯)-5,10-二氢吩嗪为原料,制备化合物C04,得到目标物2.0g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{56}H_{38}N_2O_2$,理论值770.2933,测试值770.2938,元素分析($C_{56}H_{38}N_2O_2$),理论值C:87.25,H:4.97,N:3.63,O:4.15,实测值C:87.26,H:4.96,N:3.60,O:4.18。

[0039] 实施例5化合物C05的制备

[0040]

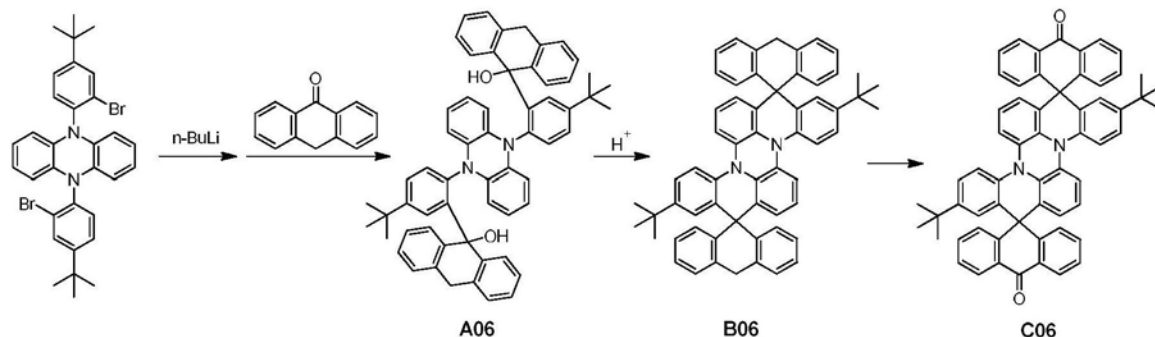


[0041] 参照实施例1,以5,10-双(2-溴-4-乙基苯)-5,10-二氢吩嗪为原料,制备化合物

C05,得到目标物1.9g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{56}H_{38}N_2O_2$,理论值770.2933,测试值770.2936,元素分析($C_{56}H_{38}N_2O_2$),理论值C:87.25,H:4.97,N:3.63,O:4.15,实测值C:87.23,H:4.99,N:3.61,O:4.17。

[0042] 实施例6化合物C06的制备

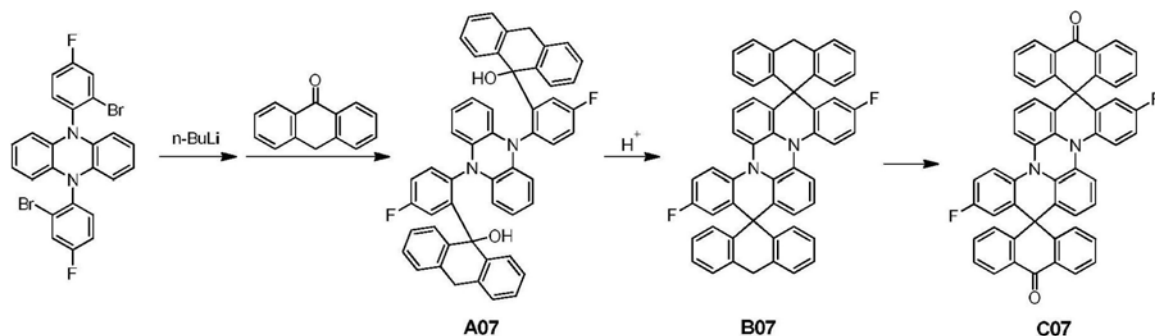
[0043]



[0044] 参照实施例1,以5,10-双(2-溴-4-叔丁基苯)-5,10-二氢吩嗪为原料,制备化合物C06,得到目标物1.5g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{60}H_{46}N_2O_2$,理论值826.3559,测试值826.3556,元素分析($C_{60}H_{46}N_2O_2$),理论值C:87.14,H:5.61,N:3.39,O:3.87,实测值C:87.13,H:5.60,N:3.42,O:3.85。

[0045] 实施例7化合物C07的制备

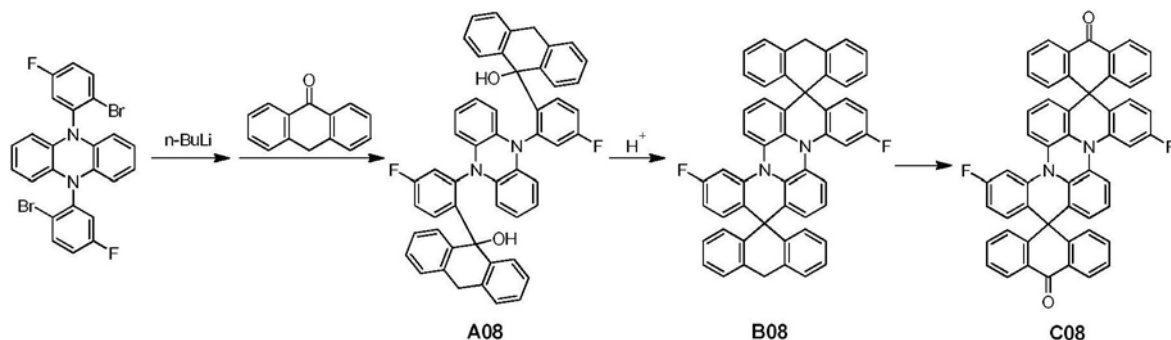
[0046]



[0047] 参照实施例1,以5,10-双(2-溴-4-氟苯)-5,10-二氢吩嗪为原料,制备化合物C07,得到目标物1.2g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{28}F_2N_2O_2$,理论值750.2119,测试值750.2116,元素分析($C_{52}H_{28}F_2N_2O_2$),理论值C:83.19,H:3.76,F:5.06,N:3.73,O:4.26,实测值C:83.16,H:3.75,F:5.07,N:3.75,O:4.27。

[0048] 实施例8化合物C08的制备

[0049]



[0050] 参照实施例1,以5,10-双(2-溴-5-氟苯)-5,10-二氢吩嗪为原料,制备化合物C08,得到目标物1.3g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{28}F_2N_2O_2$,理论值750.2119,测试值750.2117,元素分析($C_{52}H_{28}F_2N_2O_2$),理论值C:83.19,H:3.76,F:5.06,N:3.73,O:4.26,实测值C:83.17,H:3.75,F:5.09,N:3.74,O:4.25。

[0051] 本发明选取化合物C01、化合物C02、化合物C03、化合物C04、化合物C07作为发光层,制作有机电致发光器件。

[0052] 应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0053] 应用例1

[0054] 化合物C01在有机电致发光器件中的应用:

[0055] a) 清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟;

[0056] b) 在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴注入层HAT-CN,厚度为10nm;

[0057] c) 在空穴注入层HAT-CN之上,真空蒸镀空穴传输层TAPC,厚度为30nm;

[0058] d) 在空穴传输层TAPC之上,真空混合蒸镀发光层材料CBP和化合物C01,其中CBP与化合物C01的质量比为95:5,厚度为30nm;

[0059] e) 在发光层之上,真空蒸镀电子传输层TpPYPB,厚度为40nm;

[0060] f) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

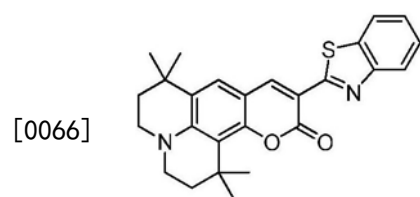
[0061] g) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0062] 器件一的结构为ITO/HAT-CN(10nm)/TAPC(30nm)/CBP+化合物C01(质量比95:5,30nm)/TpPYPB(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa,器件一的启亮电压、最大亮度、最大电流效率、发光颜色等光电数据见表1所示。

[0063] 应用例2-5的发光层将应用例1中的化合物C01分别替换为化合物C02、化合物C03、化合物C04、化合物C07,制得器件二至器件五,光电表现见表1所示。

[0064] 对比例

[0065] 将应用例1中的化合物C01替换为化合物C-545T,制得器件六;



C-545T

[0067] 器件六的结构为ITO/HAT-CN(10nm)/TAPC(30nm)/CBP+C-545T(质量比95:5,30nm)/TpPYPB(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm);所得器件的光电表现见表1所示。

[0068] 表1

[0069]

应用例	器件编号	发光材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流 效率 (cd/A)	发光 颜色
应用例 1	器件一	化合物 C01	4.3	7130	28.5	绿
应用例 2	器件二	化合物 C02	4.4	7640	30.2	绿
应用例 3	器件三	化合物 C03	4.5	6950	28.6	绿
应用例 4	器件四	化合物 C04	4.2	7050	29.2	绿
应用例 5	器件五	化合物 C07	4.6	6350	27.2	绿
对比例	器件六	C-545T	5.3	5500	8.62	绿

[0070] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,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、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

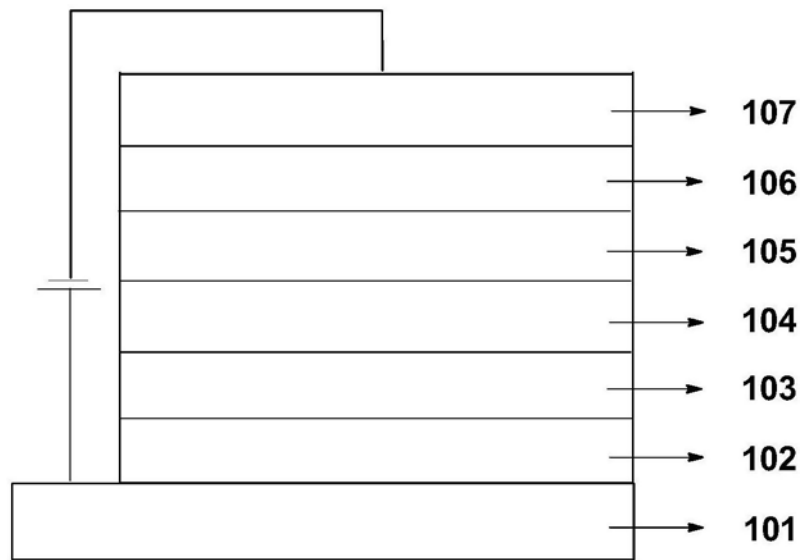


图1

专利名称(译)	一种热活化延迟荧光材料及应用		
公开(公告)号	CN108219779A	公开(公告)日	2018-06-29
申请号	CN201810245590.2	申请日	2018-03-23
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	盛磊 任大永 刘晓玲 高树坤 胡葆华 胡丽丽		
发明人	盛磊 任大永 刘晓玲 高树坤 胡葆华 胡丽丽		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/20 H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D471/20 C09K2211/1029 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	刘志毅		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光领域，尤其涉及一种热活化延迟荧光材料及应用。本发明提供一类具有双螺型结构的新型小分子有机电致发光材料，该类材料同时具有拉电子的蒽酮结构单元和供电子的三芳香胺结构单元，具有D-A型分子结构和非常小的三重激发态-单重激发态能级差 ΔE_{st} ，具有较大的空间位阻和优良的薄膜稳定性，具有适当的分子质量和优良的热稳定性，适合小分子有机电致发光器件的蒸镀制程。以本发明的材料作为有机电致发光器件的发光层制作的有机电致发光器件，展示了较好的效能，器件的最大亮度6350-7640cd/m²，最大电流效率27.2-30.2cd/A，器件效率优良。

