



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110079305 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201910439044.7

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2019.05.24

(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 罗佳佳 张曲

(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 401/14(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

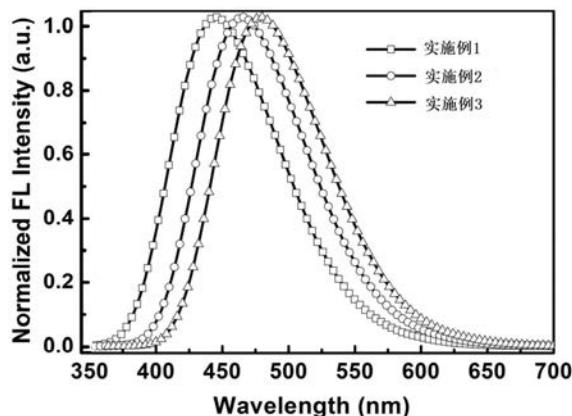
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

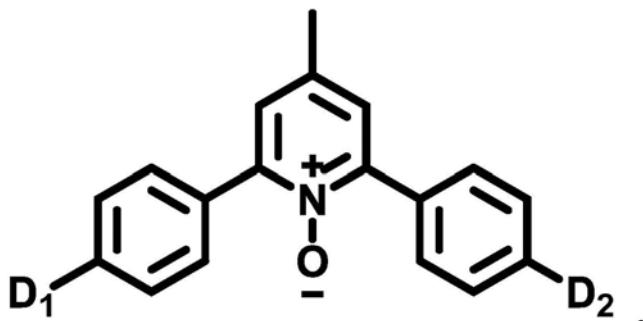
深蓝色热活化延迟荧光材料及其制作方法、电致发光器件

(57)摘要

一种深蓝色热活化延迟荧光材料及其制作方法、电致发光器件，本发明通过巧妙的分子设计，合成了一系列具有高收率和高PLQY的深蓝色TADF材料，所述深蓝色TADF材料产率高且合成步骤简单，本发明还将所述深蓝色TADF材料作为电致发光器件发光层的客体，开发出了一系列高发光亮度，制作效率高且使用寿命长的电致发光器件。

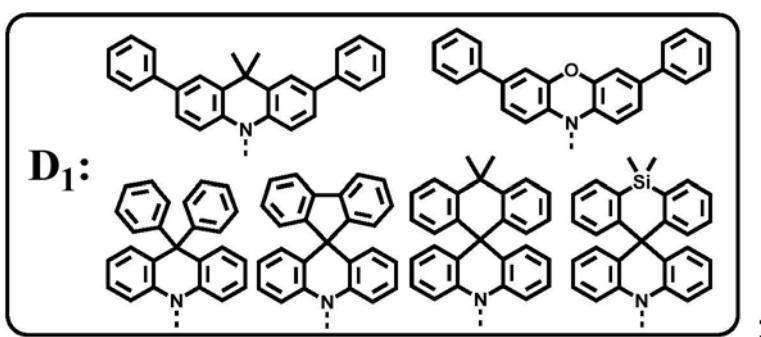


1. 一种深蓝色热活化延迟荧光材料, 该材料具有结构通式如下:

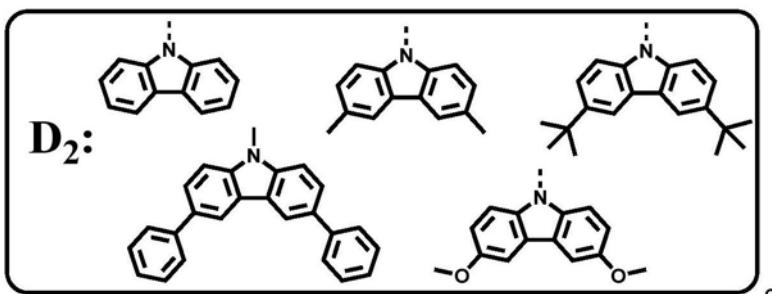


其中, 所述结构通式中D1为第一给电子基团、D2为第二给电子基团, 所述第一给电子基团与所述第二给电子基团不相同。

2. 根据权利要求1的热活化延迟荧光材料, 其中, 所述第一给电子基团选自以下材料之其中一种:



其中, 所述第二给电子基团选自以下材料之其中一种:



3. 一种深蓝色热活化延迟荧光材料的合成方法, 包括以下步骤:

第一混合溶液配制步骤, 将第一给电子基团的原料以及电子受体以及催化剂置于反应容器中进行充分反应, 获得第一混合溶液, 所述第一混合溶液中包括所述第一给电子基团的原料以及所述电子受体反应生成的中间体;

第一萃取步骤, 将所述第一混合溶液冷却至室温, 萃取所述第一混合溶液后合并有机相得到第一化合物, 纯化所述第一化合物, 得到所述中间体;

第二混合溶液配制步骤, 将第二给电子基团的原料以及所述中间体以及催化剂置于反应容器中, 获得第二混合溶液, 所述第二混合溶液中包括所述中间体与所述第二给电子基团的原料;

第二萃取步骤, 将所述第二混合溶液冷却至室温, 萃取所述第二混合溶液后合并有机相得到第二化合物, 纯化所述第二化合物, 获得深蓝色热活化延迟荧光材料。

4. 根据权利要求3的深蓝色热活化延迟荧光材料的合成方法,其中,所述第一给电子基团的原料选自4-咔唑苯硼酸、4-(3,6-二甲基咔唑)-苯硼酸、4-(3,6-二苯基咔唑)-苯硼酸的一种;

所述电子受体为2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物;

所述第二给电子基团的原料为4-(9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶)-苯硼酸;

所述第一混合配置步骤使用之催化剂包括K₂CO₃和Pd (PPh₃)₄;

所述第二混合配置步骤使用之催化剂包括K₂CO₃和Pd (PPh₃)₄。

5. 根据权利要求4的深蓝色热活化延迟荧光材料的合成方法,其中,所述电子受体与所述第一给电子基团的原料的摩尔比为1:1-1:5;

所述中间体与第二给电子基团的原料的摩尔比为1:1-1:5。

6. 根据权利要求4所述的深蓝色热活化延迟荧光材料合成方法,其中,所述第一混合溶液配制步骤包括将所述第一给电子基团的原料以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物、所述K₂CO₃和所述Pd (PPh₃)₄一起放置于所述反应容器中,抽通三次,再将所述反应容器放置于氩气环境中,并往所述反应容器中加入除氧的乙二醇二甲醚,于摄氏80-90度进行回流反应至少12小时后冷却至室温,得到第一混合溶液。

7. 根据权利要求4所述的深蓝色热活化延迟荧光材料合成方法,其中,所述第二混合溶液配制步骤包括将所述第二给电子基团的原料以及所述中间体、所述K₂CO₃和所述Pd (PPh₃)₄一起放置于所述反应容器中,抽通三次,再将所述反应容器放置于氩气环境中,并往所述反应容器中加入除氧的乙二醇二甲醚,于摄氏80-90度进行回流反应至少12小时后冷却至室温,得到第二混合溶液。

8. 根据权利要求4所述的深蓝色热活化延迟荧光材料合成方法,其中,所述第一萃取步骤中包括将所述第一混合溶液倒入冰水中,并使用二氯甲烷多次萃取,合并有机相,得到所述第一化合物;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述第一化合物,得到所述中间体;

其中,所述硅胶柱层析方法中的所述展开剂包含二氯甲烷和正己烷,所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为1:3。

9. 根据权利要求4所述的深蓝色热活化延迟荧光材料合成方法,其中,所述第二萃取步骤中包括将所述第二混合溶液倒入冰水中,并使用二氯甲烷多次萃取,合并有机相,得到所述第二化合物;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述第二化合物,得到所述初始纯化物,使用升华仪对所述初始纯化物进行纯化,最后得到所述深蓝色热活化延迟荧光材料;

其中,所述硅胶柱层析方法中的所述展开剂包含二氯甲烷和正己烷,所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为1:1。

10. 一种电致发光器件,包括:

一衬底层;

一空穴传输和注入层,设置于所述衬底层之上;

一发光层,设置于所述空穴传输和注入层之上;

一电子传输层,设置于所述发光层之上;以及

一阴极层,设置于所述电子传输层之上;

其中,发光层的发光材料为权利要求1-2任一项所述的深蓝色热活化延迟荧光材料。

深蓝色热活化延迟荧光材料和其制作方法、电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种显示领域技术,尤其涉及一种深蓝色热活化延迟发光材料和其制作方法、电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 以其主动发光不需要背光源、发光效率高、可视角度大、响应速度快、温度适应范围大、生产加工工艺相对简单、驱动电压低、能耗小、更轻更薄、柔性显示等优点以及巨大的应用前景,吸引了众多研究者的关注。在OLED中,发光客体材料至关重要。早期的OLED使用的发光客体材料为荧光材料,由于在OLED中单重态和三重态的激子比例为1:3,因此基于荧光材料的OLED的理论内量子效率 (internal quantum efficiency, IQE) 只能达到25%,极大的限制了荧光电致发光器件的应用。重金属配合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合作用,使得它能够同时利用单重态和三重态激子而实现100%的IQE。然而,通常使用的重金属都是Ir、Pt等贵金属,价格昂贵,且磷光发光材料在蓝光材料方面尚有待突破。有机热活化延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料,通过巧妙的分子设计,使得分子具有较小的最低单三重能级差 (ΔE_{ST}),这样三重态激子可以通过反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC) 回到单重态,再通过辐射跃迁至基态而发光,从而同时利用单、三重态激子,可以实现100%的IQE。

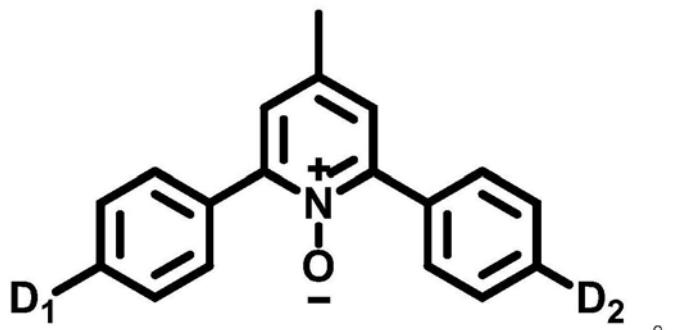
[0003] 对于TADF材料,快速的反向系间窜越常数 (k_{RISC}) 以及高的光致发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 是制备高效率OLED的必要条件。目前,具备上述条件的TADF材料相对于磷光重金属配合物材料而言还是比较匮乏,在磷光重金属配合物材料有待突破的深蓝色领域,TADF材料更是寥寥无几。

发明内容

[0004] 鉴于现有技术的不足,本发明通过巧妙的分子设计,合成了一系列具有高收率和高PLQY的深蓝色TADF材料,能有效降低最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (lowest occupied molecular orbital, LUMO) 的重叠程度,从而获得小的 ΔE_{ST} ,从而提高器件的效率。通过核磁氢谱、碳谱对它们的结构进行确认,然后对它们的光物理性能进行了详细的研究,最后基于这些发光材料制备了一系列高性能的深蓝色TADF OLED。

[0005] 为解决上述问题,本发明对目前研究火热的热活化延迟荧光材进行深入研究,设计合成具有不同电子给体的D1-A-D2结构的分子体系,其中所述分子体系中D1为给第一电子基团,D2为第二给电子基团,A为电子受体。本发明提供一种深蓝色热活化延迟荧光材料,所述深蓝色热活化延迟荧光材料由第一给电子基团和第二给电子基团以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物结合,其结构通式为:

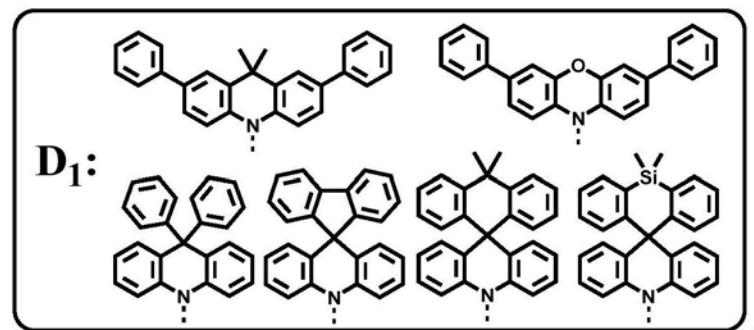
[0006]



[0007] 其中,所述结构通式中D1为所述第一给电子基团、D2为所述第二给电子基团,所述第一给电子基团与所述第二给电子基团不相同。

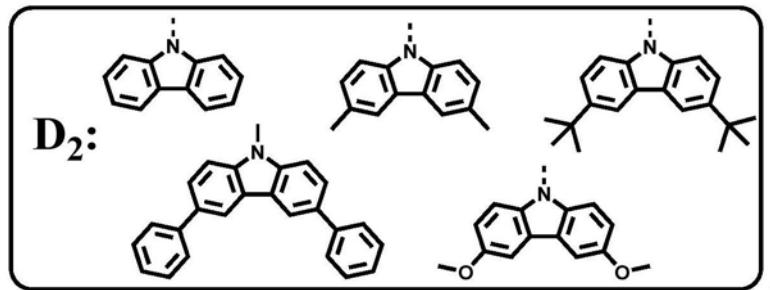
[0008] 具体地,所述第一给电子基团选自以下材料之其中一种:

[0009]



[0010] 具体地,所述第二给电子基团选自以下材料之其中一种:

[0011]



[0012] 本发明还提供一种深蓝色热活化延迟荧光材料的合成方法,包括以下步骤:

[0013] 第一混合溶液配制步骤,将第一给电子基团的原料以及电子受体以及催化剂置于反应容器中进行充分反应,获得第一混合溶液,所述第一混合溶液中包括第一给电子基团的原料以及所述电子受体反应生成的中间体;

[0014] 第一萃取步骤,将所述第一混合溶液冷却至室温,萃取所述混合溶液并得到第一化合物,合并纯化所述第一化合物,得到所述中间体;

[0015] 第二混合溶液配制步骤,将第二给电子基团的原料以及所述中间体以及催化剂置于反应容器中,获得第二混合溶液,所述第二混合溶液中包括所述中间体与所述第二给电子基团的原料;

[0016] 第二萃取步骤,将所述第二混合溶液冷却至室温,萃取所述混合溶液并得到第二化合物,合并纯化所述第二化合物,获得深蓝色热活化延迟荧光材料。

[0017] 具体地,所述第一给电子基团的原料选自4-咔唑苯硼酸、4-(3,6-二甲基咔唑)-苯硼酸、4-(3,6-二苯基咔唑)-苯硼酸的一种。

- [0018] 具体地,所述电子受体为2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物。
- [0019] 具体地,所述第二给电子基团的原料为4-(9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶)-苯硼酸。
- [0020] 具体地,所述第二混合配置步骤使用之催化剂包括K₂CO₃和Pd (PPh₃)₄。
- [0021] 具体地,所述电子受体与所述第一给电子基团的原料的摩尔比为1:1-1:5。
- [0022] 具体地,所述中间体与所述第二给电子基团的原料的摩尔比为1:1-1:5。
- [0023] 具体地,在所述第一混合溶液配制步骤中包括将所述第一给电子基团的原料以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物、所述K₂CO₃和所述Pd (PPh₃)₄一起放置于所述反应容器中,抽通三次,再将所述反应容器放置于氩气环境中,并往所述反应容器中加入除氧的乙二醇二甲醚,于摄氏80-90度进行回流反应至少12小时后冷却至室温,得到第一混合溶液。
- [0024] 具体地,在所述第二混合溶液配制步骤包括将所述第二给电子基团的原料以及所述中间体、所述K₂CO₃和所述Pd (PPh₃)₄一起放置于所述反应容器中,抽通三次,再将所述反应容器放置于氩气环境中,并往所述反应容器中加入除氧的乙二醇二甲醚,于摄氏80-90度进行回流反应至少12小时后冷却至室温,得到第二混合溶液。
- [0025] 具体地,所述第一萃取步骤中包括将第一混合溶液倒入冰水中,并使用二氯甲烷多次萃取,合并有机相,得到所述第一化合物;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述第一化合物,得到所述中间体;
- [0026] 具体地,所述硅胶柱层析方法中的所述展开剂包含二氯甲烷和正己烷,所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为1:3。
- [0027] 具体地,所述第二萃取步骤中包括将所述第二混合溶液倒入冰水中,并使用二氯甲烷多次萃取,合并有机相,得到所述第二化合物;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述第二化合物,得到所述初始纯化物,使用升华仪对所述初始纯化物进行纯化,最后得到所述深蓝色热活化延迟荧光材料;
- [0028] 具体地,所述硅胶柱层析方法中的所述展开剂包含二氯甲烷和正己烷,所述二氯甲烷和所述正己烷的体积比为1:1。
- [0029] 本发明还提供一种电致发光器件,包括:
- [0030] 一衬底层;一空穴传输和注入层,设置于所述衬底层之上;一发光层,设置于所述空穴传输和注入层之上;一电子传输层,设置于所述发光层之上;以及一阴极层,设置于所述电子传输层之上;
- [0031] 其中,发光层的发光材料为深蓝色热活化延迟荧光材料。
- [0032] 有益效果为:一般TADF材料具有电子给体D和电子受体A相结合的分子结构,本发明通过筛选不同的电子给体单元,调节电子给体与电子受体之间的扭转角以及电荷转移(Charge Transfer)特性,达到减小分子最低单三重能级差以及深蓝色发射的目的,从而使得分子具有优良的发旋光性能。基于本发明所提供深蓝色TADF材料所制成的电致发光器件取得了非常高的发光效率。

附图说明

- [0033] 下面结合附图和实施例对本发明做更进一步的描述。
- [0034] 图1为本发明实施例所合成的深蓝色热活化延迟荧光材料在室温下,甲苯溶液中的光致发光光谱图;

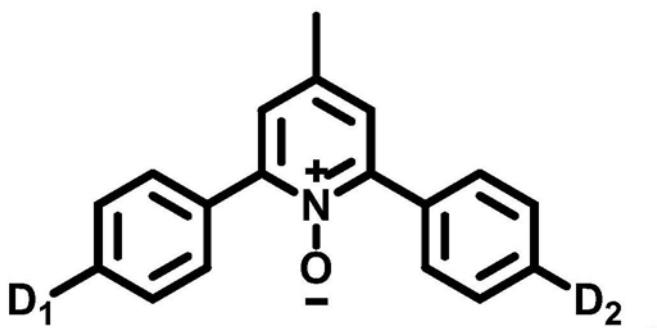
[0035] 图2为本发明实施例中所述的电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0036] 为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果,以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

[0037] 本发明提供一种深蓝色热活化延迟荧光材料,所述深蓝色热活化延迟荧光材料由第一给电子基团和第二给电子基团以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物结合,其结构通式为:

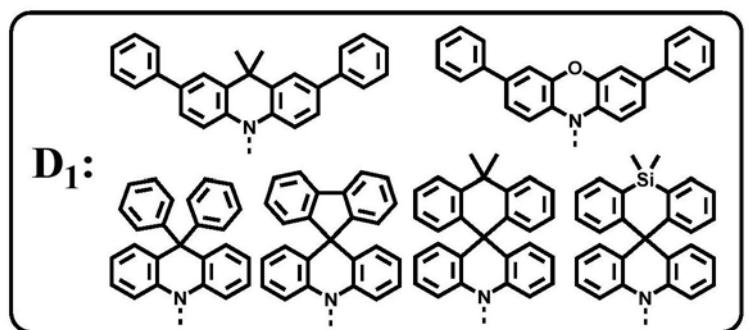
[0038]



[0039] 其中,所述结构通式中D1为所述第一给电子基团、D2为所述第二给电子基团,所述第一给电子基团与所述第二给电子基团不相同。

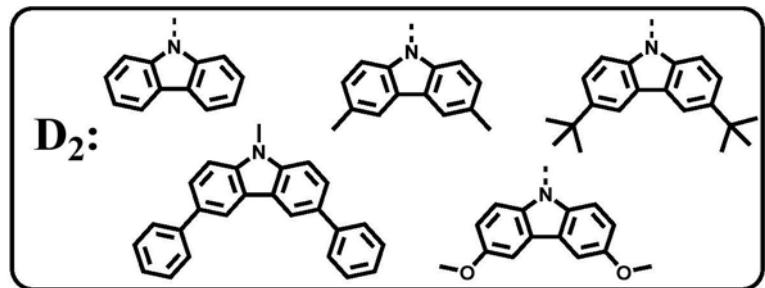
[0040] 优选地,所述第一给电子基团选自以下材料之其中一种:

[0041]



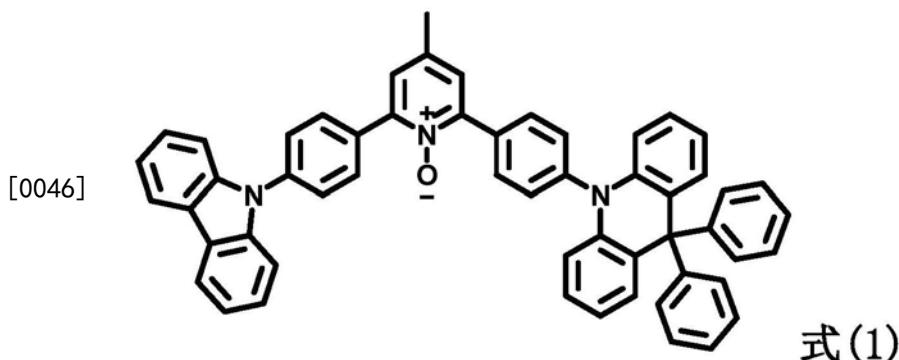
[0042] 优选地,所述第二给电子基团选自以下材料之其中一种:

[0043]



[0044] 本发明还提供一种深蓝色热活化延迟荧光的合成方法,为了更加清楚的说明,下面通过实施例1-3来具体说明。

[0045] 实施例1



[0047] 合成如式(1)的深蓝色热活化延迟荧光材料的具体步骤如下：

[0048] 第一混合溶液配制步骤,其中,本实施例将第一给电子基团的原料(4-咔唑苯硼酸,2.87g,10mmol)以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物(2.67g,10mmol)以及催化剂(K2CO3,2.76g,20mmol)和Pd(PPh3)4,0.575g,0.5mmol置于反应容器中,抽通三次,在氩气氛围下打入事先除氧的乙二醇二甲醚(100ml),之后于摄氏85度进行回流反应持续12小时,获得第一混合溶液,所述第一混合溶液中包括4-咔唑苯硼酸以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物反应生成的中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-咔唑苯基)-吡啶氮氧化物)。

[0049] 第一萃取步骤,将所述第一混合溶液冷却至室温并将其倒入冰水(200ml)中,并进行三次萃取(每次加入100ml的二氯甲烷),合并有机相,得到化合物1;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述化合物1,得到所述中间体3.17g,产率74%。

[0050] 其中,所述展开剂为二氯甲烷和正己烷以体积比为1:3制成。

[0051] 其中,所述中间体为白色粉末,下面通过检测设备按照检测要求对所述白色粉末进行分析,分析结果为:核磁氢谱、碳谱的结果为:1H NMR(300MHz,CD2C12,δ):1H NMR(300MHz,CD2C12,δ):8.56(d,J=4.5Hz,1H),8.19(d,J=4.5Hz,1H),7.91-7.94(m,5H),7.53-7.58(m,3H),7.35(m,1H),7.16-7.20(m,3H),2.45(s,3H)。

[0052] 第二混合溶液配制步骤,将第二给电子基团的原料(4-(9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶)-苯硼酸,2.7g,6mmol)以及所述中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-咔唑苯基)-吡啶氮氧化物,2.15g,5mmol)以及催化剂(K2CO3,1.38g,10mmol)和Pd(PPh3)4,0.29g,0.25mmol置于反应容器中,抽通三次,在氩气氛围下打入事先除氧的乙二醇二甲醚(100ml),之后于摄氏85度进行回流反应持续12小时,获得第二混合溶液,所述第二混合溶液中包括所述中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-咔唑苯基)-吡啶氮氧化物)与4-(9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶)-苯硼酸。

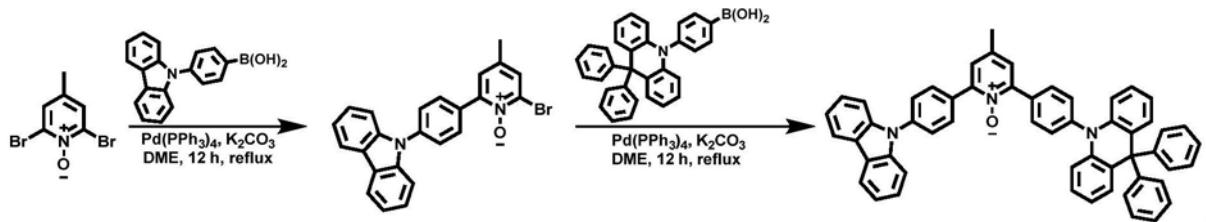
[0053] 第二萃取步骤,将所述第二混合溶液冷却至室温并将其倒入冰水(200ml)中,进行三次萃取(每次加入100ml的二氯甲烷),合并有机相,得到化合物2;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法对所述化合物2进行初次纯化,得到2.28g的第一初始纯化物,产率60%,最后使用升华仪对所述第一初始纯化物1进行纯化,得到1.3g如式(1)的深蓝色热活化延迟荧光材料。

[0054] 其中,所述展开剂为二氯甲烷和正己烷以体积比为1:1制成。

[0055] 其中,所述式(1)的深蓝色热活化延迟荧光材料为白色粉末,下面通过检测设备按照检测要求对所述白色粉末进行分析,分析结果为:核磁氢谱、碳谱的结果为:1H NMR(300MHz,CD2C12,δ):8.56(d,J=4.5Hz,1H),8.19(d,J=4.5Hz,1H),7.91-7.94(m,5H),7.73(m,2H),7.50-7.58(m,2H),7.15-7.37(m,21H),6.95(m,4H),2.45(s,3H)。

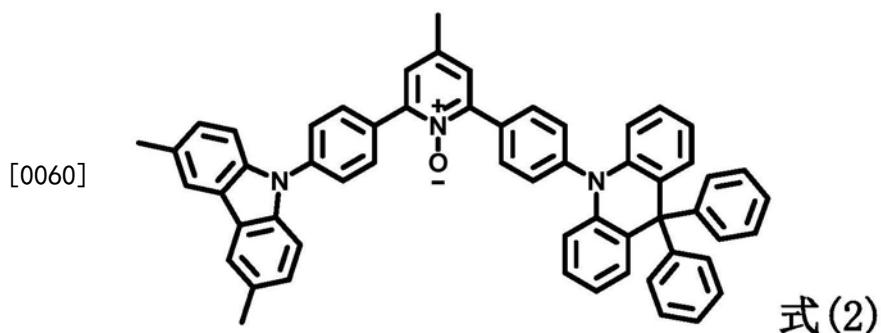
[0056] 实施例1的化学反应流程如下：

[0057]



[0058] 本实施例通过不同的官能基搭配,设计出合成产率高且光致发光效率高的深蓝色热活化延迟荧光材料。

[0059] 实施例2



[0060] 合成如式(2)的深蓝色热活化延迟荧光材料的具体步骤如下：

[0061] 第一混合溶液配制步骤,其中,本实施例将第一给电子基团的原料(4-(3,6-二甲基咔唑)-苯硼酸,3.15g,10mmol)以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物(2.67g,10mmol)以及催化剂(K2CO3,2.76g,20mmol)和Pd(PPh3)4,0.575g,0.5mmol)置于反应容器中,抽通三次,在氩气氛围下打入事先除氧的乙二醇二甲醚(100ml),之后于摄氏85度进行回流反应持续12小时,获得第一混合溶液,所述第一混合溶液中包括4-(3,6-二甲基咔唑)-苯硼酸以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物反应生成的中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-(3,6-二甲基咔唑)-苯基)-吡啶氮氧化物)。

[0062] 第一萃取步骤,将所述第一混合溶液冷却至室温并将其倒入冰水(200ml)中,并进行三次萃取(每次加入100ml的二氯甲烷),合并有机相,得到化合物3;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述化合物3,得到所述中间体3.01g,产率66%。

[0063] 其中,所述展开剂为二氯甲烷和正己烷以体积比为1:3制成。

[0064] 其中,所述中间体为白色粉末,下面通过检测设备按照检测要求对所述白色粉末进行分析,分析结果为:核磁氢谱、碳谱的结果为:1H NMR (300MHz, CD2Cl2, δ): 8.80 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.89-7.92 (m, 5H), 7.53 (m, 2H), 7.38 (m, 1H), 7.19 (s, 1H), 6.96 (m, 1H), 2.45 (s, 3H)。

[0065] 第二混合溶液配制步骤,将第二给电子基团的原料(4-(9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶)-苯硼酸,2.7g,6mmol)以及所述中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-(3,6-二甲基咔唑)-苯基)-吡啶氮氧化物,2.28g,5mmol)以及催化剂(K2CO3,1.38g,10mmol)和Pd(PPh3)4,0.29g,0.25mmol)置于反应容器中,抽通三次,在氩气氛围下打入事先除氧的乙二醇二甲醚(50ml),之后于摄氏85度进行回流反应持续12小时,获得第二混合溶液,所述第二混合溶液中包括所述中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-(3,6-二甲基咔唑)-苯基)与4-(9,10-二氢-9,9-二

苯基吖啶)-苯硼酸。

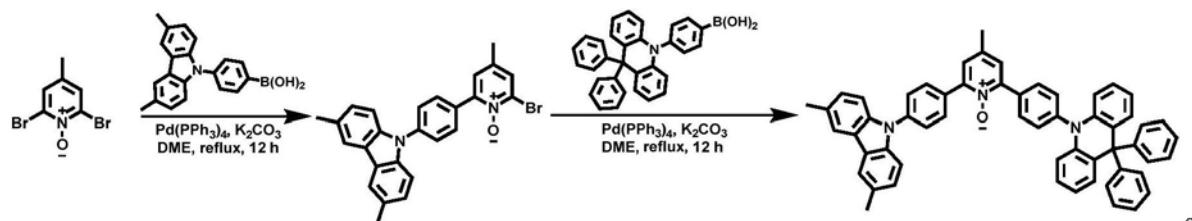
[0067] 第二萃取步骤,将所述第二混合溶液冷却至室温并将其倒入冰水(200ml)中,并进行三次萃取(每次加入100ml的二氯甲烷),合并有机相,得到化合物4;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法对所述化合物4进行初次纯化,得到2.20g的初始纯化物2,产率56%,最后使用升华仪对所述初始纯化物2进行纯化,得到1.1g如式(2)的深蓝色热活化延迟荧光材料。

[0068] 其中,所述展开剂为二氯甲烷和正己烷以体积比为1:1制成。

[0069] 其中,所述化合物为白色粉末,下面通过检测设备按照检测要求对所述白色粉末进行分析,分析结果为:核磁氢谱、碳谱的结果为:¹H NMR (300MHz, CD₂C₁₂, δ): 8.80 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.89–7.92 (m, 5H), 7.73 (m, 2H), 7.53 (m, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.19–7.26 (m, 16H), 6.96 (m, 5H), 2.46 (s, 6H), 2.45 (s, 3H)。

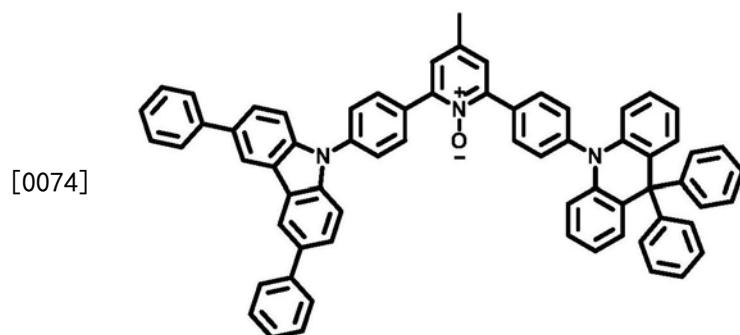
[0070] 实施例2的化学反应流程如下：

[0071]



[0072] 本实施例通过不同的官能基搭配,设计出合成产率高且光致发光效率高的深蓝色热活化延迟荧光材料。

[0073] 实施例3



式(3)

[0075] 合成如式(3)的深蓝色热活化延迟荧光材料的具体步骤如下：

[0076] 第一混合溶液配制步骤,其中,本实施例将第一给电子基团的原料(4-(3,6-二苯基咔唑)-苯硼酸,4.39g,10mmol)以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物(2.67g,10mmol)以及催化剂(K2C03,2.76g,20mmol和Pd(PPh3)4,0.575g,0.5mmol)置于反应容器中,抽通三次,在氩气氛围下打入事先除氧的乙二醇二甲醚(100ml),之后于摄氏85度进行回流反应持续12小时,获得第一混合溶液,所述第一混合溶液中包括4-(3,6-二苯基咔唑)-苯硼酸以及2,-6-二溴-4-甲基吡啶氮氧化物反应生成的中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-(3,6-二甲基咔唑)-苯基)-吡啶氮氧化物)。

[0077] 第一萃取步骤,将所述第一混合溶液冷却至室温并将其倒入冰水(200ml)中,并进行三次萃取(每次加入100ml的二氯甲烷),合并有机相,得到化合物5;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行初次纯化所述化合物5,得到所述中间体3.60g,产率62%。

[0078] 其中,所述展开剂为二氯甲烷和正己烷以体积比为1:3制成。

[0079] 其中,所述中间体为白色粉末,下面通过检测设备按照检测要求对所制得的所述白色粉末进行分析,分析结果为:核磁氢谱、碳谱的结果为:¹H NMR (300MHz, CD₂C₁₂, δ): 8.30 (m, 1H), 8.13 (m, 1H), 7.89-7.99 (m, 7H), 7.75-7.77 (m, 5H), 7.49-7.53 (m, 7H), 7.19 (s, 1H), 2.45 (s, 3H)。

[0080] 第二混合溶液配制步骤,将第二给电子基团的原料(4-(9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶)-苯硼酸,2.7g,6mmol)以及所述中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-(3,6-二甲基咔唑)-苯基)-吡啶氮氧化物,2.90g,5mmol)以及催化剂(K₂C₀3,1.38g,10mmol和Pd (PPh₃)₄,0.29g,0.25mmol)置于反应容器中,抽通三次,在氩气氛围下打入事先除氧的乙二醇二甲醚(50ml),之后于摄氏85度进行回流反应持续12小时,获得第二混合溶液,所述第二混合溶液中包括所述中间体(2-溴-4-甲基-6-(4-(3,6-二甲基咔唑)-苯基)-吡啶氮氧化物)与4-(9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶)-苯硼酸;

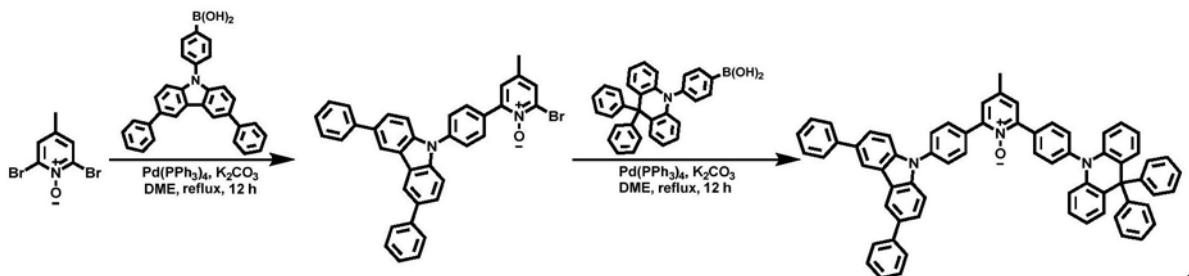
[0081] 第二萃取步骤,将所述第二混合溶液冷却至室温并将其倒入冰水(200ml)中,并进行三次萃取(每次加入100ml的二氯甲烷),合并有机相,得到化合物6;使用展开剂,通过硅胶柱层析方法进行对所述化合物6进行初次纯化,得到2.05g的初始纯化物3,产率45%,最后使用升华仪对所述初始纯化物3进行纯化,得到1.0g的如式(3)的深蓝色热活化延迟荧光材料。

[0082] 其中,所述展开剂为二氯甲烷和正己烷以体积比为1:1制成。

[0083] 其中,所述化合物3为白色粉末,下面通过检测设备按照检测要求对所制得的所述白色粉末进行分析,分析结果为:核磁氢谱、碳谱的结果为:¹H NMR (300MHz, CD₂C₁₂, δ): 8.30 (m, 1H), 8.13 (m, 1H), 7.89-7.99 (m, 7H), 7.75-7.77 (m, 7H), 7.37-7.49 (m, 8H), 7.19-7.26 (m, 16H), 6.95 (m, 2H), 2.45 (s, 3H)。

[0084] 实施例3的化学反应流程如下:

[0085]



[0086] 本实施例通过不同的官能基搭配,设计出合成产率高且光致发光效率高的深蓝色热活化延迟荧光材料。

[0087] 下面对实施例1、实施例2和实施例3合成的深蓝色热活化延迟荧光材料进行参数分析,分析数据如下表(1)所示。

[0088]

	PL Peak (nm)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	ΔE _{ST} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
实施例 1	445	2.79	2.78	0.11	-5.45	-2.02
实施例 2	465	2.67	2.60	0.07	-5.51	-2.01
实施例 3	479	2.59	2.50	0.09	-5.56	-2.03

[0089] 表(1)

[0090] 实施例1、实施例2和实施例3所合成深蓝色热活化延迟荧光材料在室温下,甲苯溶液中的光致发光光谱图如图1所示。

[0091] 本发明还提供一种电致发光器件,为了更加清楚的说明,下面通过实施例4-6来具体说明。

[0092] 实施例4

[0093] 如图2所示,本发明还提供一种第一电致发光器件,包含:一衬底层1;一空穴传输和注入层2,设置于所述衬底层1之上,;一发光层3,设置于所述空穴传输和注入层2之上;一电子传输层4,设置于所述发光层3之上3;以及一阴极层5,设置于所述电子传输层4之上。

[0094] 更进一步地,所述衬底层1的材料包括玻璃和导电玻璃(ITO),在清洗过后的所述衬底层1旋涂一层50nm的聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS),形成一所述空穴传输和注入层2;于真空条件下,在所述空穴传输和注入层2上蒸镀一层40nm的深蓝色热活化荧光材料,形成发光层3;于真空条件下,在所述发光层3上蒸镀一层40nm的1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯(Tm3PyPB),形成一电子传输层4;于真空条件下,在所述电子传输层4上蒸镀一层1nm的氟化锂和100nm的铝,获得一阴极层5,最终制成所述第一电致发光器件,其中,所述发光层3的材料为实施例1中所合成的深蓝色热活化荧光材料。

[0095] 实施例5

[0096] 如图2所示,本发明还提供一种第一电致发光器件,包含:一衬底层1;一空穴传输和注入层2,设置于所述衬底层1之上,;一发光层3,设置于所述空穴传输和注入层2之上;一电子传输层4,设置于所述发光层3之上3;以及一阴极层5,设置于所述电子传输层4之上。

[0097] 更进一步地,所述衬底层1的材料包括玻璃和导电玻璃(ITO),在清洗过后的所述衬底层1旋涂一层50nm的聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS),形成一所述空穴传输和注入层2;于真空条件下,在所述空穴传输和注入层2上蒸镀一层40nm的深蓝色热活化荧光材料,形成发光层3;于真空条件下,在所述发光层3上蒸镀一层40nm的1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯(Tm3PyPB),形成一电子传输层4;于真空条件下,在所述电子传输层4上蒸镀一层1nm的氟化锂和100nm的铝,获得一阴极层5,最终制成所述第二电致发光器件,其中,所述发光层3的材料为实施例2中所合成的深蓝色热活化荧光材料。

[0098] 实施例6

[0099] 如图2所示,本发明还提供一种第三电致发光器件,包含:一衬底层1;一空穴传输和注入层2,设置于所述衬底层1之上,;一发光层3,设置于所述空穴传输和注入层2之上;一电子传输层4,设置于所述发光层3之上3;以及一阴极层5,设置于所述电子传输层4之上。

[0100] 更进一步地,所述衬底层1的材料包括玻璃和导电玻璃(ITO),在清洗过后的所述

衬底层1旋涂一层50nm的聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS),形成一所述空穴传输和注入层2;于真空条件下,在所述空穴传输和注入层2上蒸镀一层40nm的深蓝色热活化荧光材料,形成发光层3;于真空条件下,在所述发光层3上蒸镀一层40nm的1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯(Tm3PyPB),形成一电子传输层4;于真空条件下,在所述电子传输层4上蒸镀一层1nm的氟化锂和100nm的铝,获得一阴极层5,最终制成所述第三电致发光器件,其中,所述发光层3的材料为实施例3中所合成的深蓝色热活化荧光材料。

[0101] 所述第一电致发光器件、所述第二电致发光器件和所述第三电致发光器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley 2400Sourcemeter、Keithley 2000Currentmeter)完成的,电致发光光谱是由法国JY公司SPEX CCD3000光谱仪测量的,所有测量均在室温大气中完成。

[0102] 所述第一电致发光器件、所述第二电致发光器件和所述第三电致发光器件的性能数据如下表(2)所示:

[0103]

器件	最高电流效率(cd/A)	(CIE _x , CIE _y)	最大外量子效率(%)
第一电致发光器件	18.3	(0.15, 0.10)	17.5%
第二电致发光器件	21.3	(0.17, 0.13)	18.3%
第三电致发光器件	26.4	(0.20, 0.19)	20.0%

[0104] 表(2)

[0105] 使用本发明所提供的深蓝色热活化延迟荧光材料所制作的电致发光器件具有较高的发光亮度,制作效率高且使用寿命长。

[0106] 综上所述,虽然本发明已以优选实施例揭露如上,但上述优选实施例并非用以限制本发明,本领域的普通技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,均可作各种更动与润饰,因此本发明的保护范围以权利要求界定的范围为准。

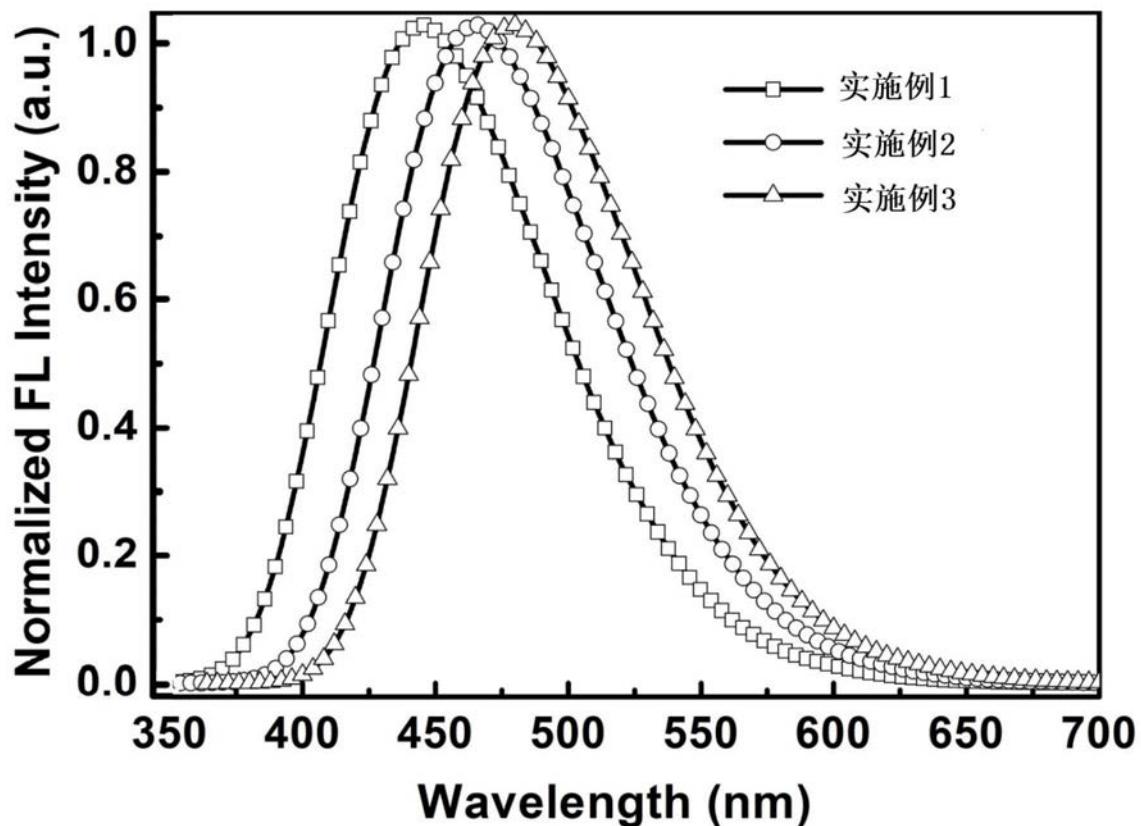


图1

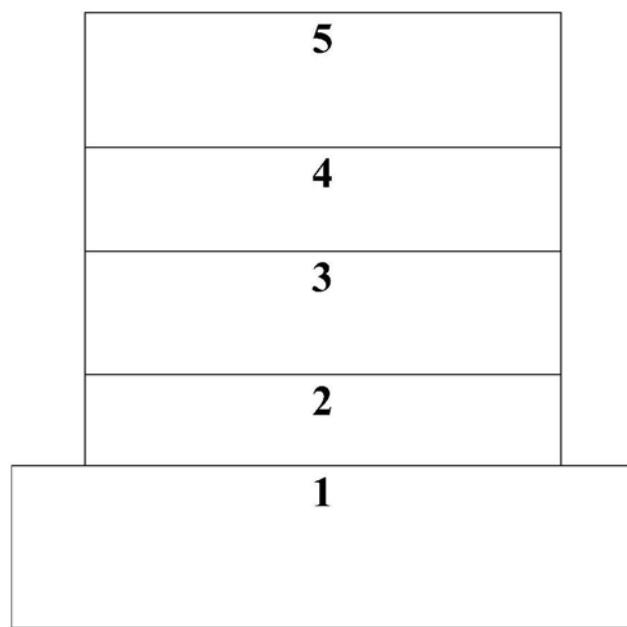


图2

专利名称(译)	深蓝色热活化延迟荧光材料和其制作方法、电致发光器件		
公开(公告)号	CN110079305A	公开(公告)日	2019-08-02
申请号	CN201910439044.7	申请日	2019-05-24
[标]发明人	罗佳佳 张曲		
发明人	罗佳佳 张曲		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/14 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D401/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	黄威		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

一种深蓝色热活化延迟荧光材料和其制作方法、电致发光器件，本发明通过巧妙的分子设计，合成了一系列具有高收率和高PLQY的深蓝色TADF材料，所述深蓝色TADF材料产率高且合成步骤简单，本发明还将所述深蓝色TADF材料作为电致发光器件发光层的客体，开发出了一系列高发光亮度，制作效率高且使用寿命长的电致发光器件。

