



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109988559 A

(43)申请公布日 2019.07.09

(21)申请号 201910338784.1

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2019.04.25

(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 413/10(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

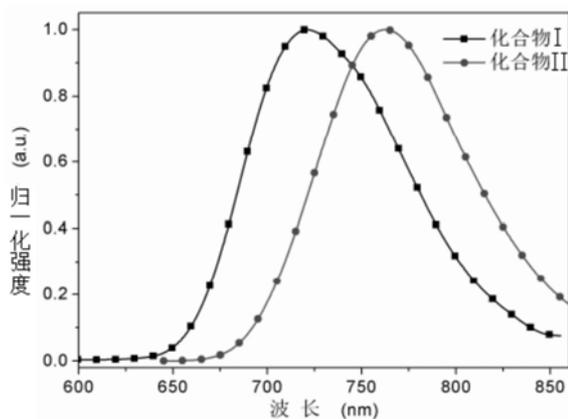
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

热活化延迟荧光材料及有机发光二极管显示设备

(57)摘要

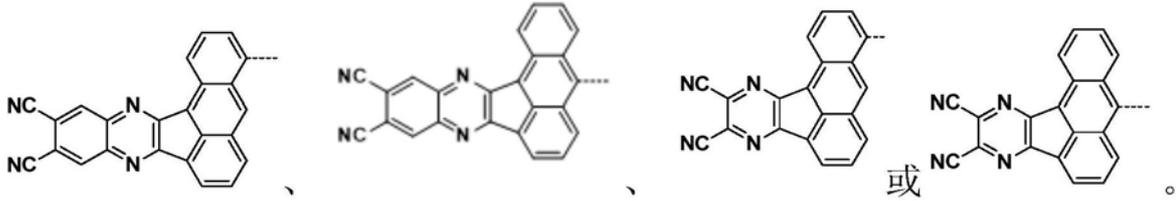
本发明公开一种热活化延迟荧光材料,包括如式(I)所示的结构:A-D(I),其中A是电子受体及D是电子给体。另外,本发明还公开一种高效率的有机发光二极管显示设备,包括阳极、阴极以及位于阳极与阴极之间的有机功能层,有机功能层包括具有式(I)结构的热活化延迟荧光材料。



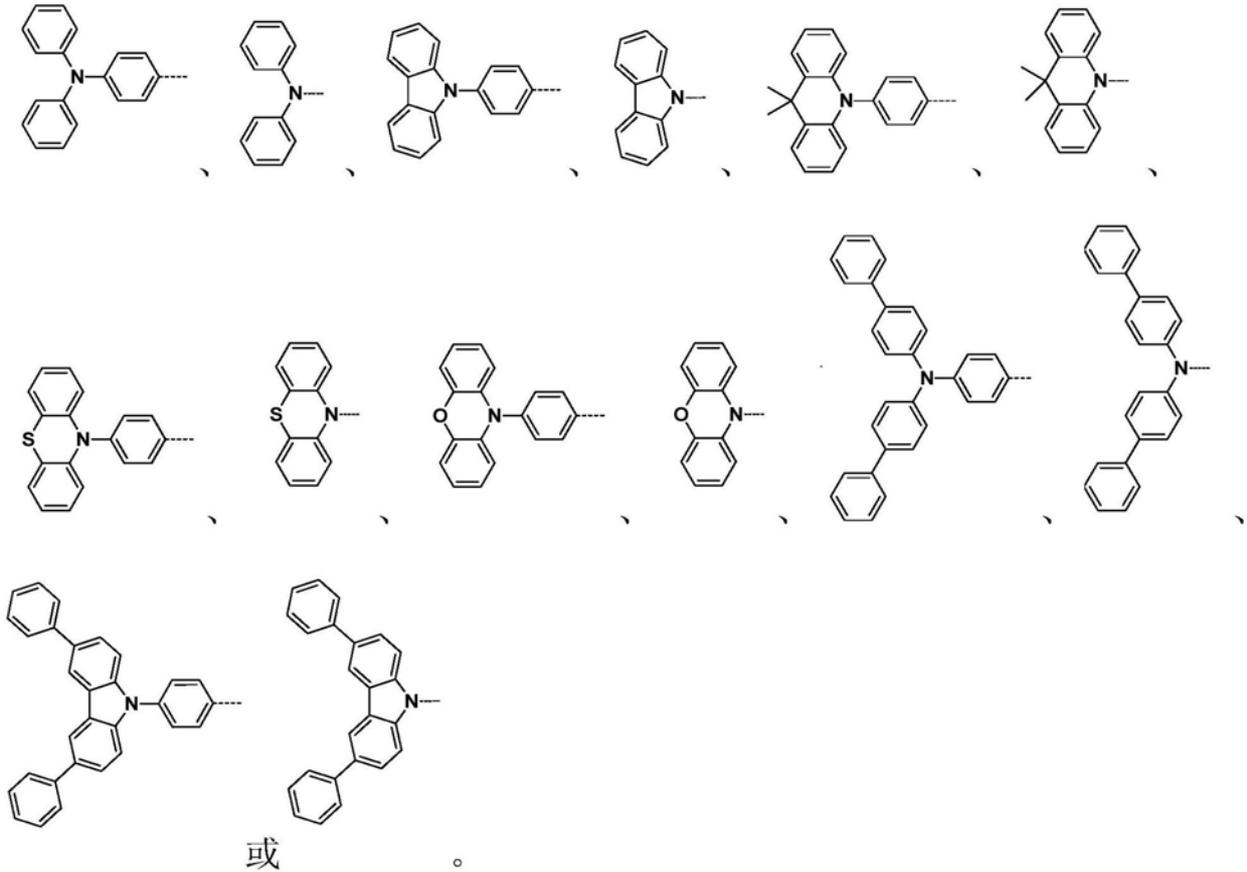
1. 一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,包括如式(I)所示的结构:

A-D(I),

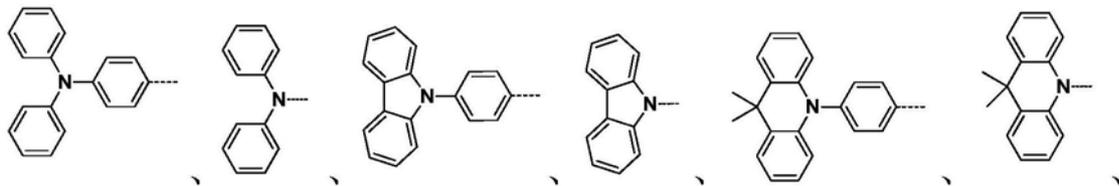
其中A是电子受体及D是电子给体,所述电子受体包括如下所示的化学结构式之一:

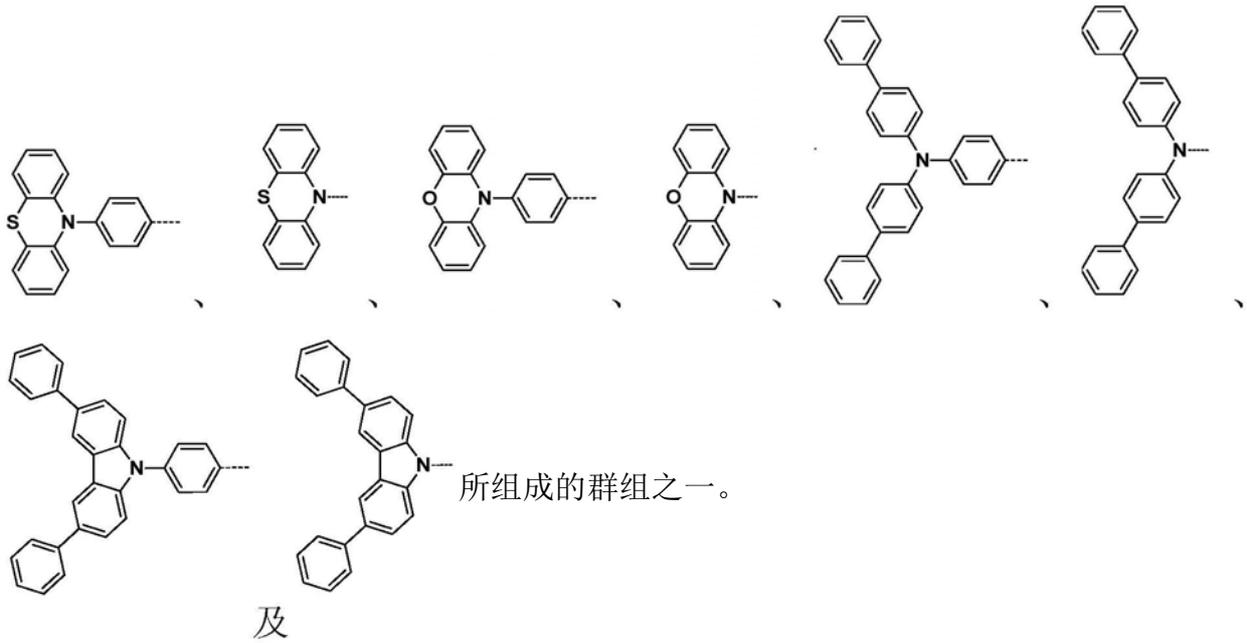


2. 如权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,所述电子给体包括如下所示的化学结构式之一:

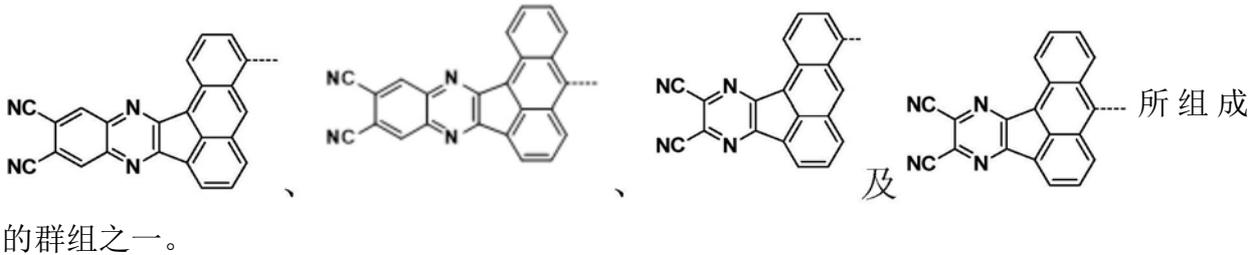


3. 如权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,所述电子给体是选自于由

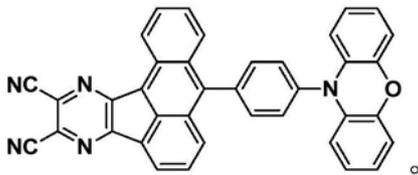




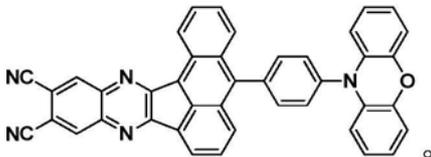
4. 如权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,所述电子受体是选自于由



5. 如权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,所述热活化延迟荧光材料的化学结构式如下所示:



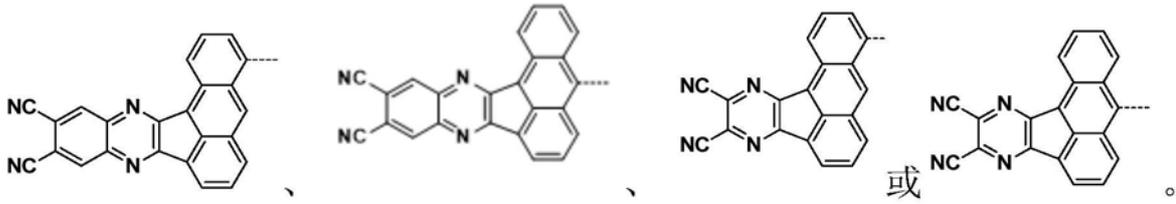
6. 如权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,所述热活化延迟荧光材料的化学结构式如下所示:



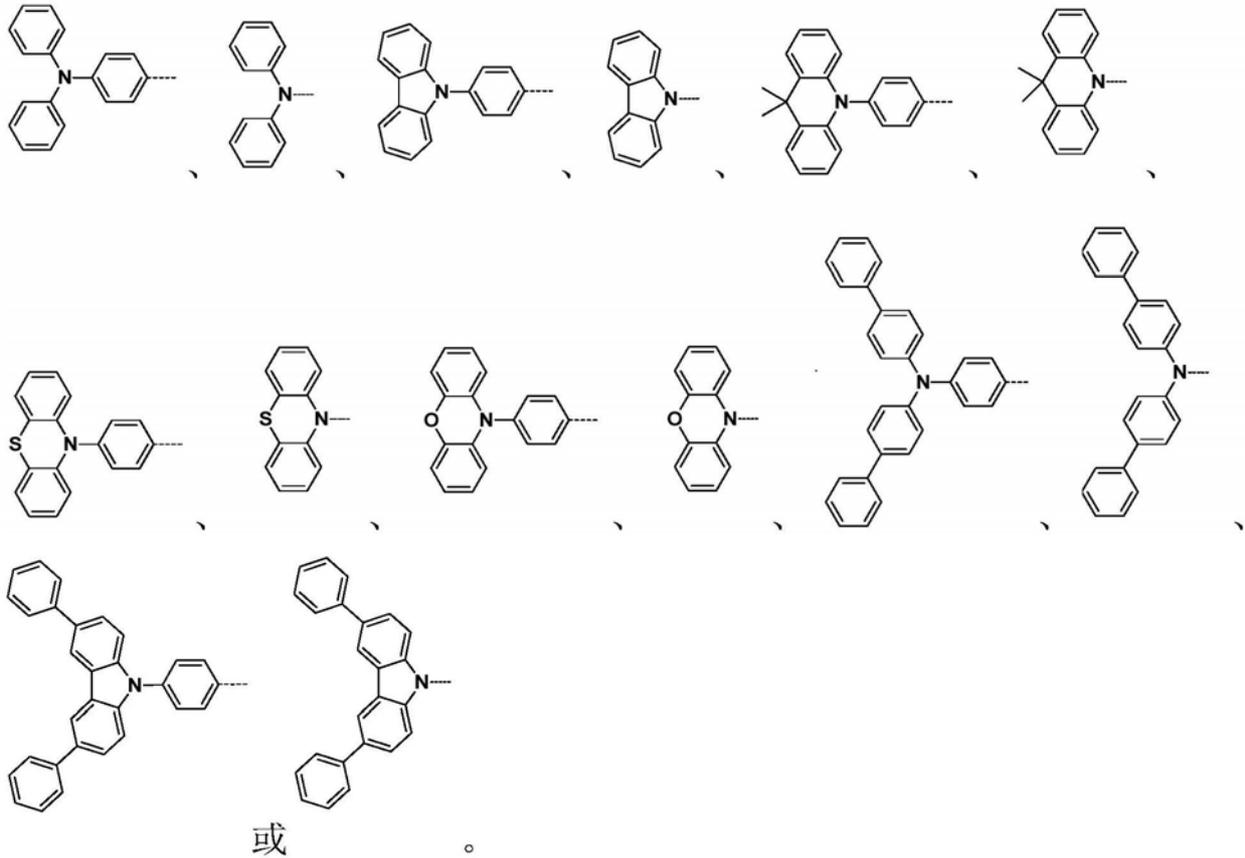
7. 一种有机发光二极管显示设备,其特征在于,包括阳极、阴极以及位于所述阳极与所述阴极之间的有机功能层,所述有机功能层包括热活化延迟荧光材料,所述热活化延迟荧光材料包括如式(I)所示的结构:

A-D (I),

其中A是电子受体及D是电子给体,所述电子受体包括如下所示的化学结构式之一:

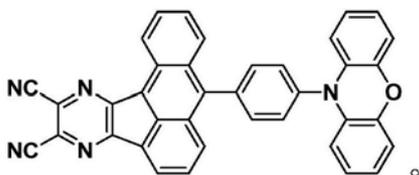


8. 如权利要求7所述的有机发光二极管显示设备,其特征在于,所述电子给体包括如下所示的化学结构式之一:



9. 如权利要求7所述的有机发光二极管显示设备,其特征在于,所述热活化延迟荧光材料在所述有机发光二极管显示设备中作为荧光主体材料。

10. 如权利要求9所述的有机发光二极管显示设备,其特征在于,所述荧光主体材料的化学结构式如下所示:



热活化延迟荧光材料及有机发光二极管显示设备

技术领域

[0001] 本发明是有关于一种有机光电材料技术领域,特别是有关于一种热活化延迟荧光材料及有机发光二极管显示设备。

背景技术

[0002] 发光客体材料是影响有机发光二极管显示设备发光效率的主要因素之一。有机发光二极管显示设备使用的发光客体材料为荧光材料,通常在有机发光二极管显示设备中的单重态和三重态的激子比例为1:3,因此有机发光二极管显示设备的内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)只能达到25%,荧光电致发光器件的应用受到限制。重金属配合物磷光材料基于重原子的自旋轨道耦合作用,因此能够同时利用单重态和三重态激子而实现100%的内量子效率。然而,通常使用的重金属都是铱(Ir)、铂(Pt)或钌(Ru)等贵金属具有高毒性及高成本。另外,纯有机热活化延迟荧光材料具有较低的最低单三重态的能级差(Lowest single-triplet energy gap (ΔE_{ST})),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,从而能够同时利用单重态激子及三重态激子,也可以实现100%的内量子效率。

[0003] 针对热活化延迟荧光材料,高反向系间窜越常数以及高的光致发光量子产率是制备高效率有机发光二极管显示设备的必要条件。目前,具备上述条件的热活化延迟荧光材料相对于重金属配合物而言还是比较缺乏。

发明内容

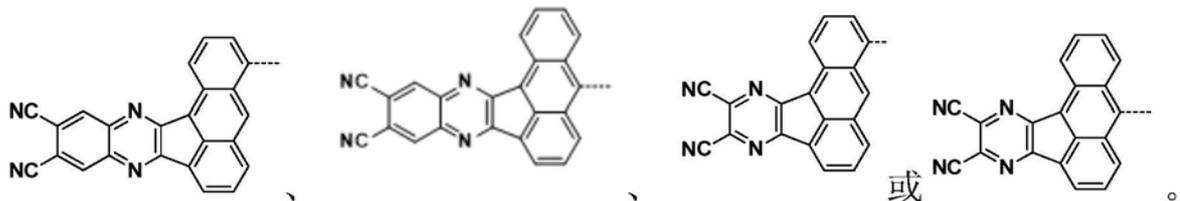
[0004] 本发明实施例提供一种含蒽核受体的深红光热活化延迟荧光材料,此种深红光热活化延迟荧光材料能够有效抑制辐射跃迁速率的降低,从而获得高的光致发光量子产率。

[0005] 本发明实施例提供一种热活化延迟荧光材料,包括如式(I)所示的结构:

[0006] A-D(I),

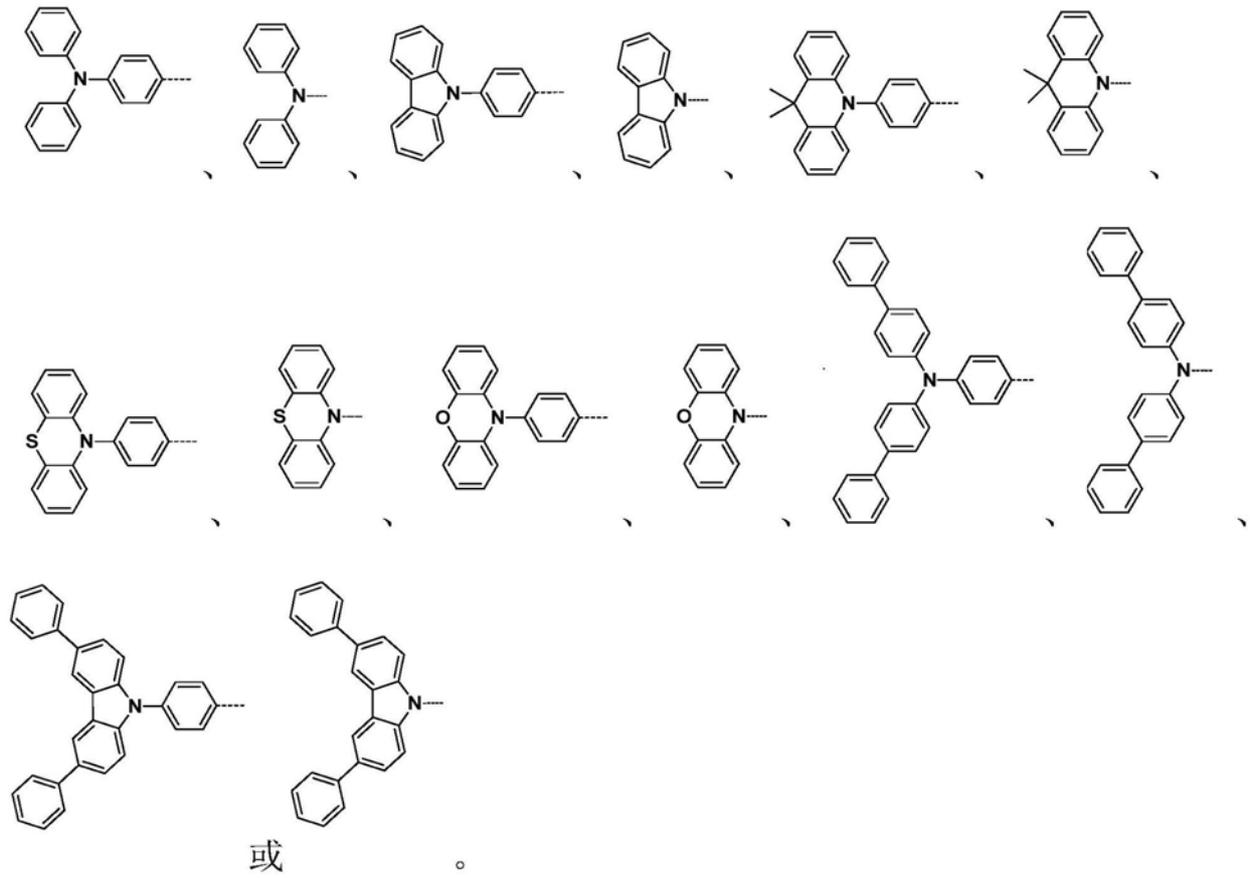
[0007] 其中A是电子受体及D是电子给体,电子受体包括如下所示的化学结构式之一:

[0008]

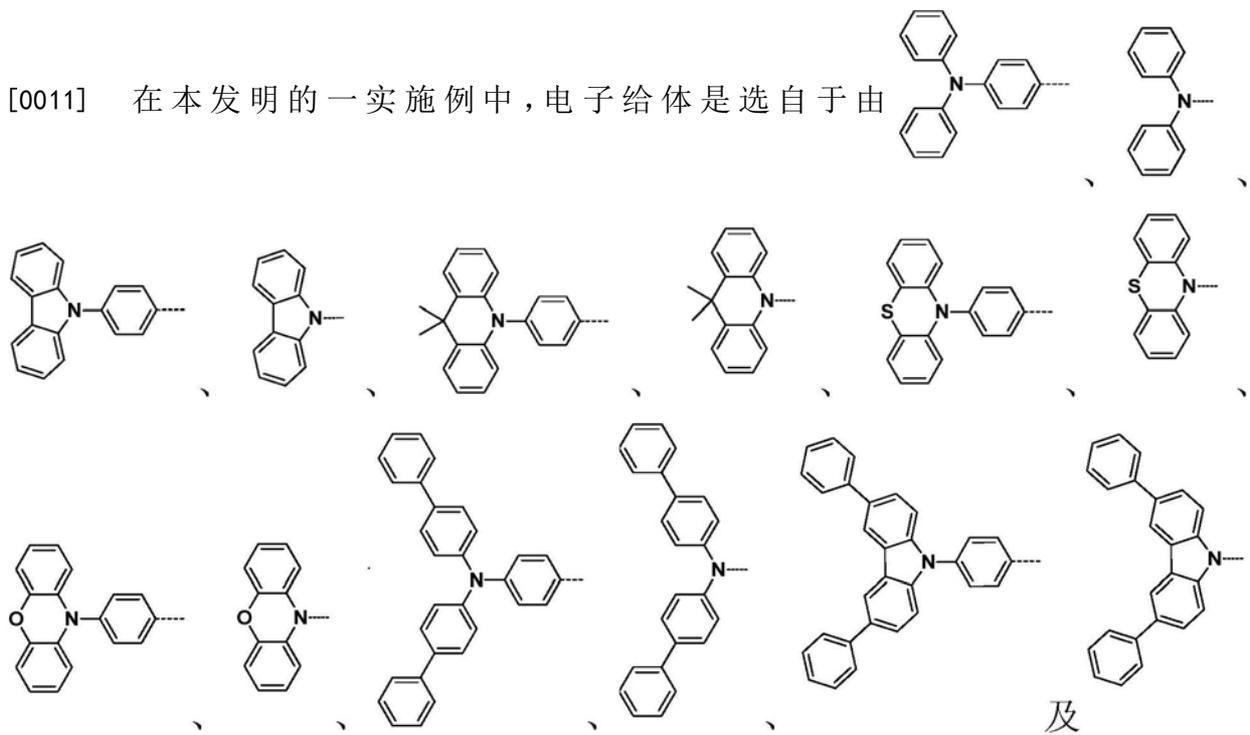


[0009] 在本发明的一实施例中,电子给体包括如下所示的化学结构式之一:

[0010]

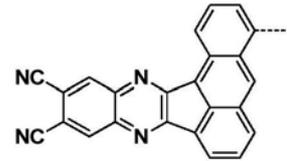


[0011] 在本发明的一实施例中，电子给体是选自于由



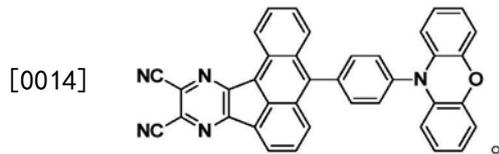
所组成的群组之一。

[0012] 在本发明的一实施例中,电子受体是选自于由

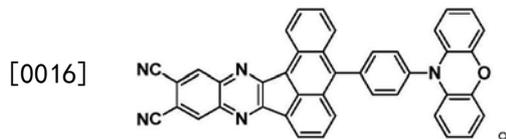


、
、
及
所组成的群组之一。

[0013] 在本发明的一实施例中,热活化延迟荧光材料的化学结构式如下所示:



[0015] 在本发明的一实施例中,热活化延迟荧光材料的化学结构式如下所示:

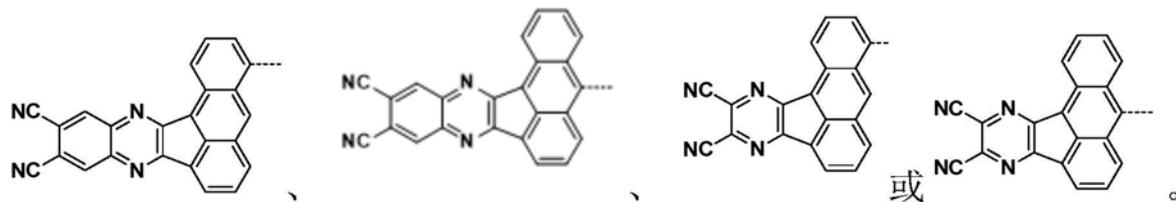


[0017] 本发明另一种实施例提供一种有机发光二极管显示设备,包括阳极、阴极以及位于阳极与阴极之间的有机功能层,有机功能层包括热活化延迟荧光材料,热活化延迟荧光材料包括如式(I)所示的结构:

[0018] A-D(I),

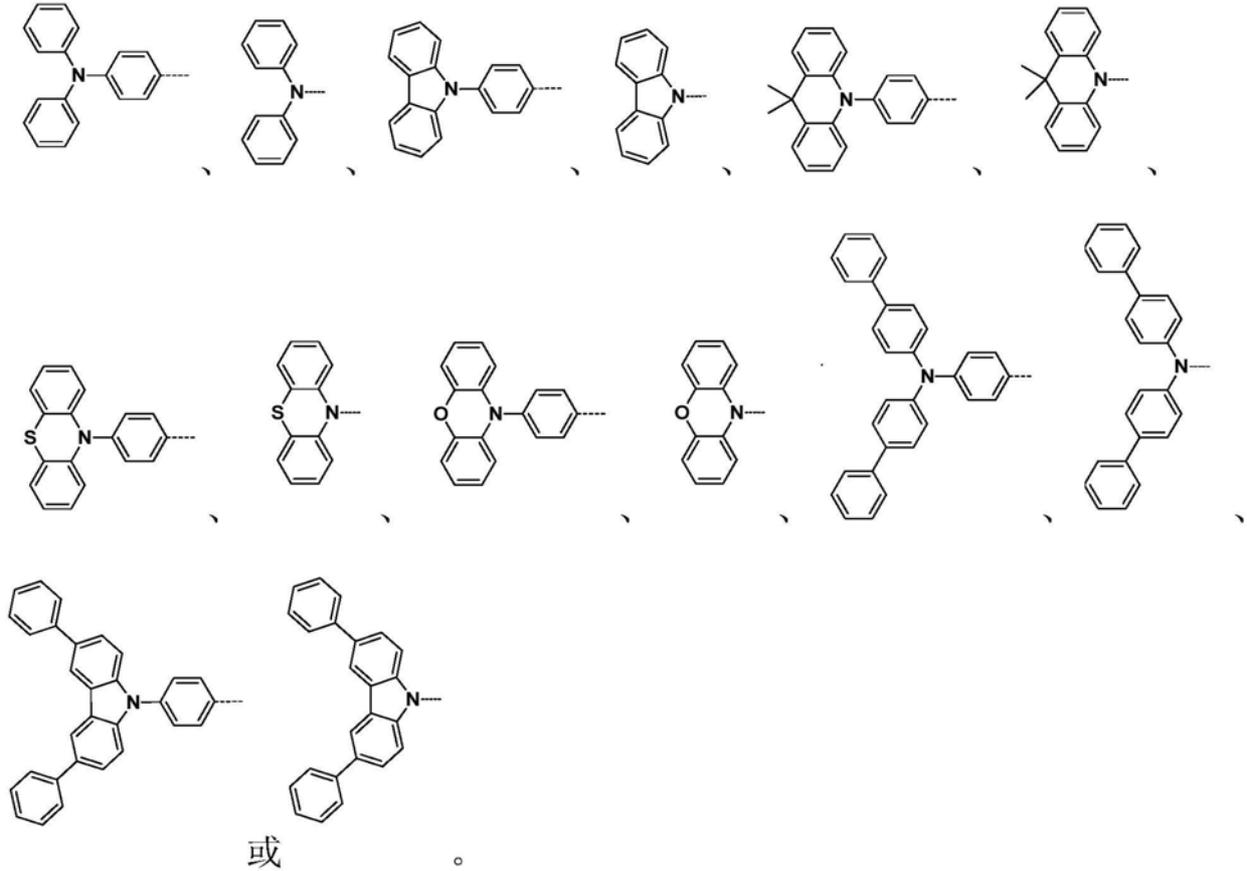
[0019] 其中A是电子受体及D是电子给体,电子受体A包括如下所示的化学结构式之一:

[0020]



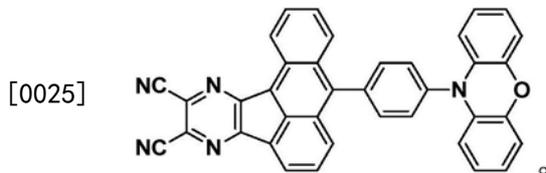
[0021] 在本发明的一实施例中,电子给体D包括如下所示的化学结构式之一:

[0022]



[0023] 在本发明的一实施例中,热活化延迟荧光材料在有机发光二极管设备中作为荧光主体材料。

[0024] 在本发明的一实施例中,荧光主体材料的化学结构式如下所示:



附图说明

[0026] 图1是本发明实施例的热活化延迟荧光材料的荧光发射光谱图;以及

[0027] 图2是本发明实施例的热活化延迟荧光材料作为发光层的有机发光二极管显示设备的示意图。

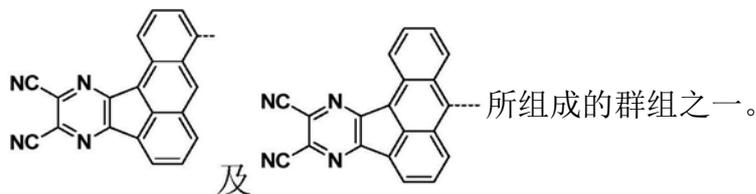
具体实施方式

[0028] 一般热活化延迟荧光材料具有电子给体和电子受体相结合的分子结构,本发明实施例通过具有蒽核和氰基吡嗪的分子使得热活化延迟荧光材料具有具有较高的光致发光量子产率,进而实现具有高发光效率的有机发光二极管显示设备。

[0029] 在本发明实施例中,一种热活化延迟荧光材料包括如式(I)所示的结构:

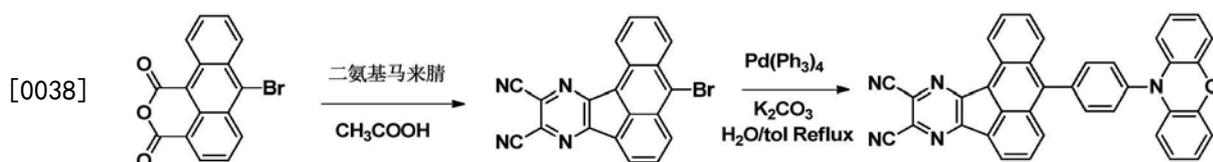
[0030] A-D(I),

[0035] 优选地,电子给体是选自于由



[0036] 为使本领域的技术人员能明了本发明实施例热活化延迟荧光材料的合成过程,以下进一步描述本发明不同实施例的热活化延迟荧光材料的合成步骤,许多替代、修改及变化对于那些本领域的技术人员将是显而易见的。因此不会对本发明实施例的所有化合物作一一说明。

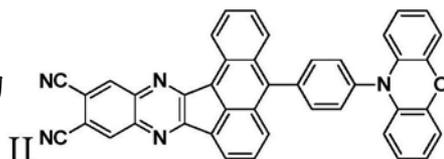
[0037] 第一实施例的化合物 I 的合成步骤如下所示:

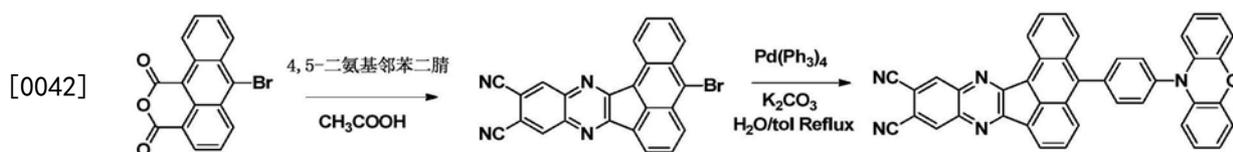


[0039] 首先在250mL二口瓶中加入7-溴苯基[de,h]异苯并吡喃-1,3-二酮(3.27g, 10mmol)、二氨基马来腈(1.08g,10mmol)和乙酸(40mL)。在氩气环境下,加热回流且反应过夜。当反应液冷却至室温后,将反应液倒入冰水(300mL)中,接着进行过滤以及用水洗涤数次,并在真空环境下进行干燥,再通过硅胶柱层析,其中淋洗液为二氯甲烷(DCM),分离纯化,最后得到褐色固体3.10g,产率81%。产物鉴定数据:HRMS[M+H]⁺calcd.for C₂₀H₇BrN₄: 381.9854;found:381.9834。

[0040] 接着在250mL的三口烧瓶中加入8-溴代苯并危[1,2-b]吡嗪-2,3-二氰基(1.64g, 5mmol)、4-(10H-吩恶嗪-10-基)-苯硼酸(1.67g,5.5mmol)、100mL四氢呋喃和25mL的1.6M碳酸钠水溶液,并用氩气进行抽换气。然后加入四(三苯基磷)合钯(0.24g,0.2mmol),在80℃下进行回流反应24小时。当反应液冷却至室温后,将反应液用二氯甲烷萃取三次和用水洗涤三次,并以无水硫酸钠对反应液进行干燥,接着过滤及旋干。再通过硅胶进行柱层析,其中淋洗液中的石油醚和二氯甲烷的体积比为1:2,最后得到深红色固体2.38g,产率85%。产物鉴定数据:HRMS[M+H]⁺calcd.for C₃₈H₁₉N₅O:516.1590;found:516.1574。

[0041] 第二实施例的化合物 II 的合成步骤如下所示:





[0043] 首先在100mL二口瓶加入7-溴苯基[de,h]异苯并吡喃-1,3-二酮(3.27g,10mmol)、二氨基马来腈(1.08g,10mmol)和乙酸(40mL)。在氩气环境下,加热回流且反应过夜。当反应液冷却至室温后,将反应液倒入冰水(300mL)中,接着进行过滤以及用水洗数次,并在真空环境下进行干燥,再通过硅胶柱层析,其中淋洗液为二氯甲烷,分离纯化,最后得到褐色固体3.46g,产率82%。产物鉴定数据:HRMS[M+H]⁺calcd.for C₂₄H₉BrN₄:432.0011;found:432.0031。

[0044] 接着在250mL的三口烧瓶中加入5-溴代苯并芴[1,2-b]喹啉-11,12-二氰基(1.66g,5mmol)、4-(10H-吩恶嗪-10-基)-苯硼酸(1.67g,5.5mmol)、100mL四氢呋喃和25mL的1.6M碳酸钠水溶液,并用氩气进行抽换气。然后加入四(三苯基磷)合钯(0.24g,0.2mmol),在80℃下进行回流反应24小时。当反应液冷却至室温后,将反应液用二氯甲烷萃取三次和用水洗涤三次,并以无水硫酸钠对反应液进行干燥,接着过滤及旋干。再通过硅胶进行柱层析,其中淋洗液中的石油醚和二氯甲烷的体积比为1:2,最后得到深红色固体2.57g,产率84%。产物鉴定数据:HRMS[M+H]⁺calcd.for C₄₂H₂₁N₅O:611.1745;found:611.1757。

[0045] 参考图1,图1是本发明实施例的热活化延迟荧光材料(化合物I及化合物II)的荧光发射光谱。

[0046] 化合物I及目标化合物II的最低单重态(S₁)、最低三重态能级(T₁)及光致发光量子产率(PLQY)如下表1所示:

[0047] 表1

[0048]

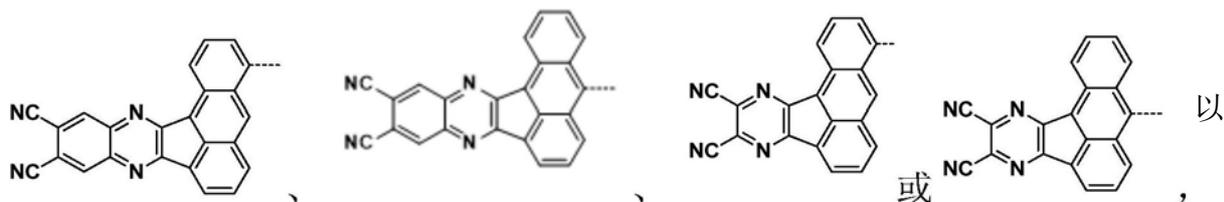
	PL Peak (nm)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	ΔE _{ST} (eV)	PLQY (%)
化合物I	721	2.35	2.16	0.19	72
化合物II	763	2.11	1.96	0.15	65

[0049] 在本发明另一实施例中,一种有机发光二极管显示设备包括阳极、阴极以及位于阳极与阴极之间的有机功能层,有机功能层包括热活化延迟荧光材料,热活化延迟荧光材料包括如式(I)所示的结构:

[0050] A-D(I),

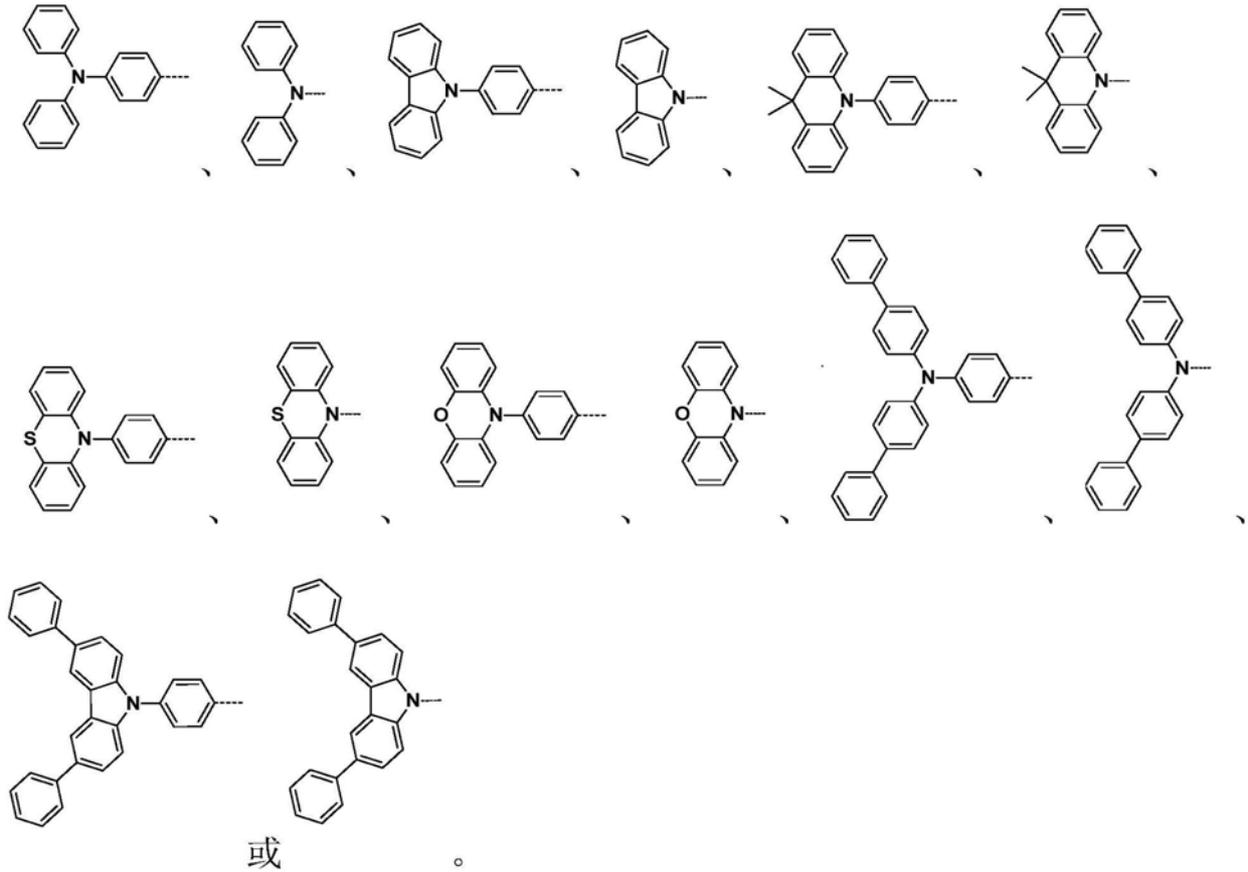
[0051] 其中A是电子受体及D是电子给体,电子受体包括如下所示的化学结构式之一:

[0052]



及电子给体包括如下所示的化学结构式之一:

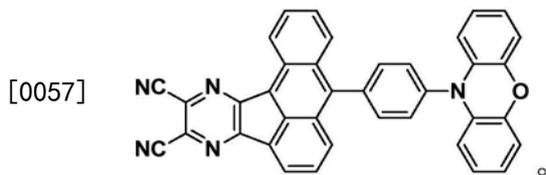
[0053]



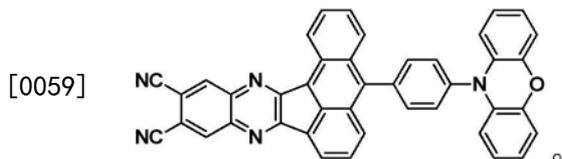
[0054] 具体而言,具有上述化学结构的热活化延迟荧光材料在有机发光二极管显示设备中可以作为荧光主体材料或电子传输材料。

[0055] 参考图2,本发明实施例的热活化延迟荧光材料作为有机发光二极管显示设备的发光层。有机发光二极管显示设备包括玻璃和导电玻璃(ITO)层10、空穴注入层20、空穴传输层30、发光层40、电子传输层50及阴极层60。具体而言,空穴注入层20是由2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲-HATCN组成;空穴传输层30是由4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]-TAPC组成;发光层40是由前述热活化延迟荧光材料组成;电子传输层50是由1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯组成;阴极层60由氟化锂及铝组成。有机发光二极管显示设备可按本发明技术领域已知的方法完成,故不再赘述。

[0056] 优选地,荧光主体材料的化学结构式如下化合物I所示:



[0058] 更优选地,荧光主体材料的化学结构式如下化合物II所示:



[0060] 有机发光二极管显示设备的电流、亮度及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 2400 Sourcemeeter、Keithley 2000 Currentmeter)完成的,电致发光光谱是由法国JY公司SPEX CCD3000光谱仪测量的,所有测量均在正常大气压及室温中完成。

[0061] 有机发光二极管显示设备(I及II)分别使用含有化合物I及化合物II,其性能数据如下表2所示:

设备	最高亮度 (cd/m^2)	EL peak (nm)	最大外量子效率 (%)
[0062] 有机发光二极管显示设备 I	1395	700	12
有机发光二极管显示设备 II	983	745	10

[0063] 本发明实施例的热活化延迟荧光材料具有高的热活化延迟荧光材料和光致发光量子产率的比例,进而实现具有高发光效率的有机发光二极管显示设备。

[0064] 虽然本发明结合其具体实施例而被描述,应该理解的是,许多替代、修改及变化对于那些本领域的技术人员将是显而易见的。因此,其意在包含落入所附权利要求书的范围内的所有替代、修改及变化。

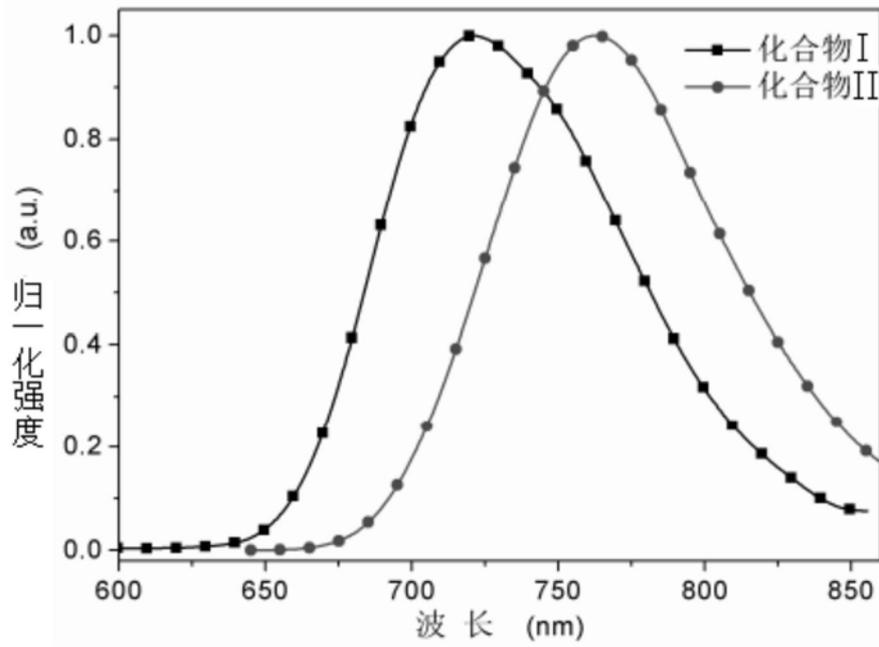


图1

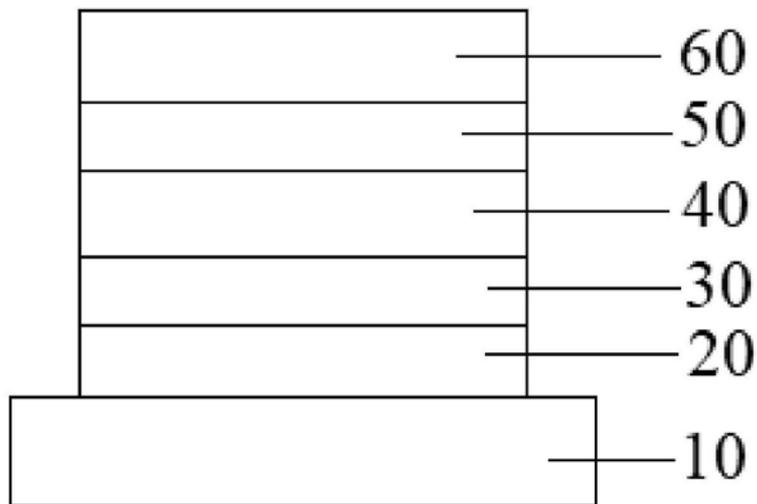


图2

专利名称(译)	热活化延迟荧光材料及有机发光二极管显示设备		
公开(公告)号	CN109988559A	公开(公告)日	2019-07-09
申请号	CN201910338784.1	申请日	2019-04-25
[标]发明人	王彦杰		
发明人	王彦杰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D413/10 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D413/10 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1033 C09K2211/1044 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/50		
代理人(译)	黄威		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种热活化延迟荧光材料，包括如式(I)所示的结构:A-D (I)，其中A是电子受体及D是电子给体。另外，本发明还公开一种高发光效率的有机发光二极管显示设备，包括阳极、阴极以及位于阳极与阴极之间的有机功能层，有机功能层包括具有式(I)结构的热活化延迟荧光材料。

