



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110299460 A
(43)申请公布日 2019. 10. 01

(21)申请号 201910546841.5

(22)申请日 2019.06.24

(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

(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.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

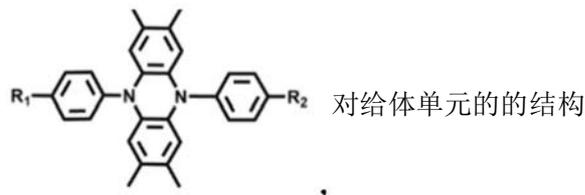
权利要求书3页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种空穴传输材料、制备方法及电致发光器件

(57)摘要

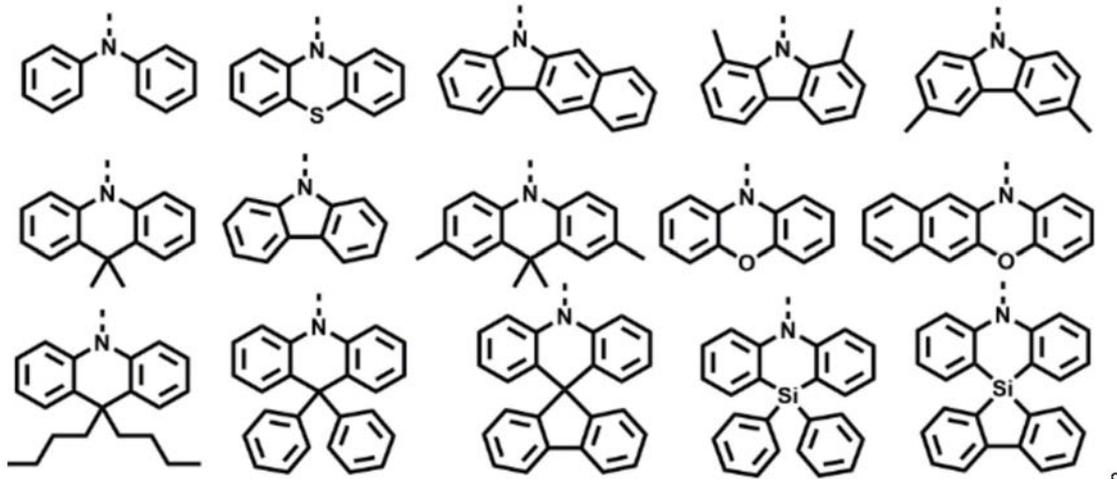
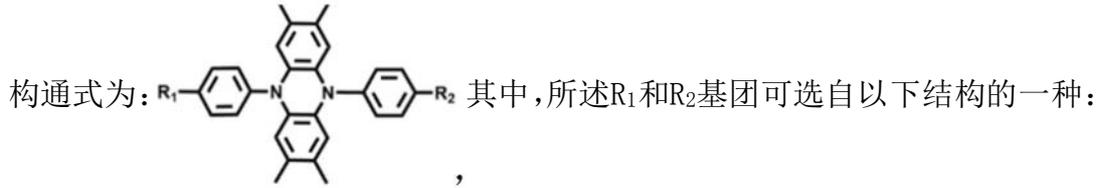
本发明提供了改进的一种空穴传输材料、制备方法及电致发光器件,以四甲基二氢吩嗪作为核,所述空穴传输材料的结构通式为:



进行调控,改变其给电子能力,设计高迁移率的空穴传输材料,合理的路线设计,材料提高合成效率。



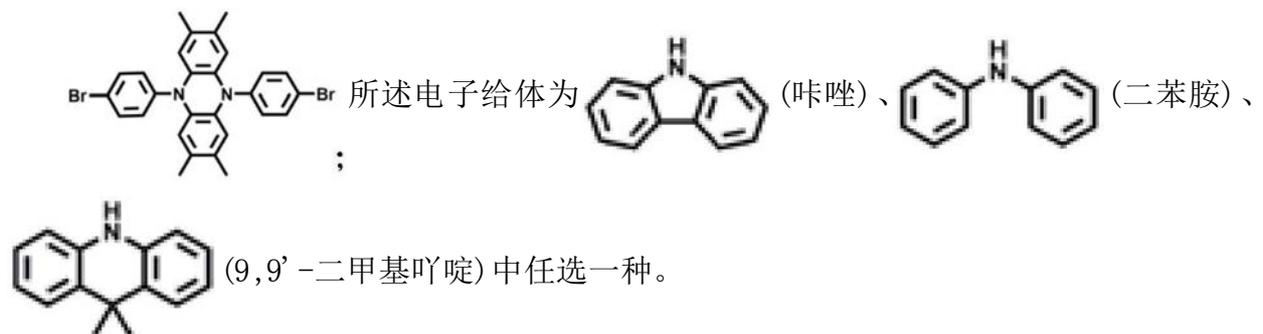
1. 一种空穴传输材料,其特征在于:以四甲基二氢吩嗪作为核,所述空穴传输材料的结



2. 根据权利要求1所述的空穴传输材料,其特征在于:所述空穴传输材料的结构可选自以下三种化合物中任选一种:



3. 根据权利要求1所述的空穴传输材料,其特征在于:所述空穴传输材料由具有电子给体的四甲基二氢吩嗪和外围的电子给体组成,其中,中心核的结构式为:



4. 一种电致发光器件,其特征在于:包括依次层叠设置:基板层、空穴注入层、传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层,半透明电极和光耦合输出层;

所述基板层,为玻璃和全反射(ITO/Ag/ITO)衬底层,其中Ag是反射面,使得器件的出光从顶部发射;

所述空穴注入层,用于将空穴从ITO注入到OLED器件由MoO₃制成;

所述空穴传输层,用于将注入的空穴进行传输,同时通过调节它的厚度,可以起到调节

微腔的谐振波长的作用,所述空穴传输层由权利要求1所述的空穴传输材料制成;

所述电子阻挡层,是将注入到发光层的电子阻挡在发光层,防止其向空穴传输层传输,限制激子的复合区域在发光层,由(4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N-(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)制成;

所述发光层,用于将所述空穴和电子复合产生激子,荧光材料在激子的作用下发光,由4,4'-二(9-咪唑基)联苯:三(2-苯基吡啶)合铱(III)制成;

所述空穴阻挡层,是将注入到发光层的空穴阻挡在发光层,防止其向电子传输层传输,限制激子的复合区域在发光层,由1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯Tm3PyPB制成;

所述电子传输层,是将注入的电子进行传输,由1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯Tm3PyPB和LiQ(八羟基喹啉铝)制成,用于将所述电子传输给所述发光层;

所述电子注入层,是对OLED器件进行注入电子;

所述半透明阴极层,用于半透明发射和透射作用,可调节微腔的强弱,由镁/银半透明电极制成;

所述耦合输出层,是用来对光进行耦合粹取,提高光的出光率,由4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺(TCTA)制成。

5. 一种制备空穴传输材料的方法,其特征在于:包括以下步骤:

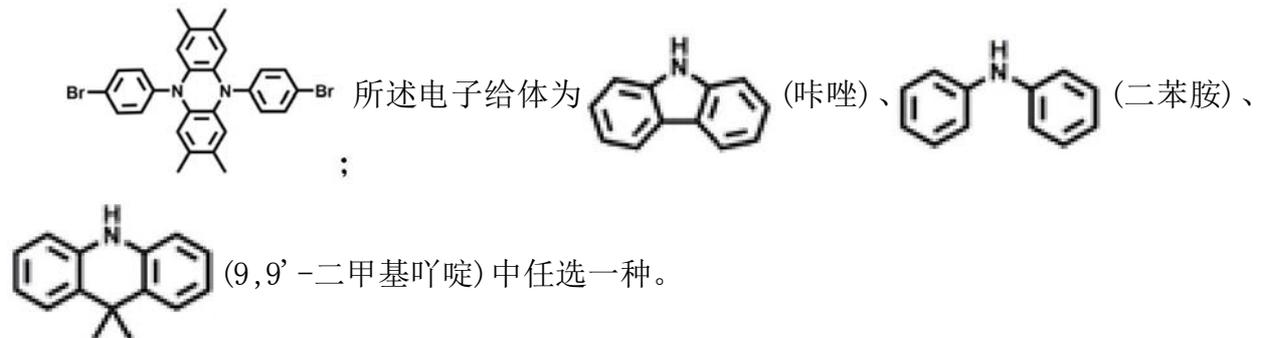
步骤1) 按比例加入原料:中心核原料、电子给体和溶剂相互混合;

步骤2) 加入催化剂醋酸钯($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)和三叔丁基膦四氟硼酸盐,并在氩气氛围下加入除水除氧的甲苯,加热反应20-24小时,冷却至室温;

步骤3) 将反应液倒入冰水中,二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶;

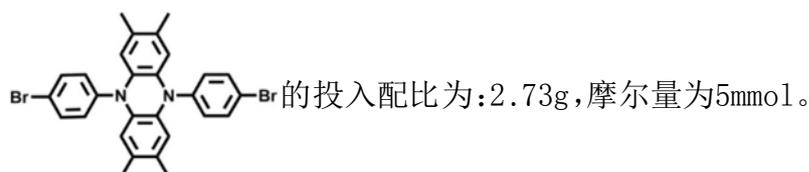
步骤4) 柱层析分离纯化,得白色粉末,获得空穴传输材料成品。

6. 根据权利要求5所述制备空穴传输材料的方法,其特征在于:所述空穴传输材料由具有电子给体的四甲基二氢吩嗪和外围的电子给体组成,其中,中心核的结构式为:



7. 根据权利要求5所述制备空穴传输材料的方法,其特征在于:步骤2)中,在氩气氛围下加入除水除氧的甲苯,在120℃反应24小时,冷却至室温。

8. 根据权利要求5所述制备空穴传输材料的方法,其特征在于:所述的中心核为



9. 根据权利要求5所述制备空穴传输材料的方法,其特征在于:所述电子给体的投入配

比:2.0-2.5g,摩尔量为12mmol,所述醋酸钯的投入配比为:0.18g,摩尔量为0.8mmol,所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的投入配比为0.68g,摩尔量为2.4mmol。

一种空穴传输材料、制备方法及电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及光电技术领域,特别是涉及一种空穴传输材料、制备方法及电致发光器件。

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。

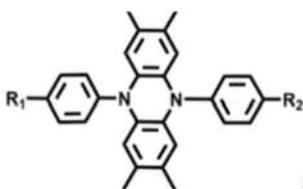
[0003] 在OLED中,起主导作用的发光客体材料至关重要。早期的OLED使用的发光客体材料为荧光材料,由于在OLED中单重态和三重态的激子比例为1:3,因此基于荧光材料的OLED的理论内量子效率(IQE)只能达到25%,极大的限制了荧光电致发光器件的应用。重金属配合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合作用,使得它能够同时利用单重态和三重态激子而实现100%的IQE。然而,通常使用的重金属都是Ir、Pt等贵金属,并且重金属配合物磷光发光材料在蓝光材料方面尚有待突破。

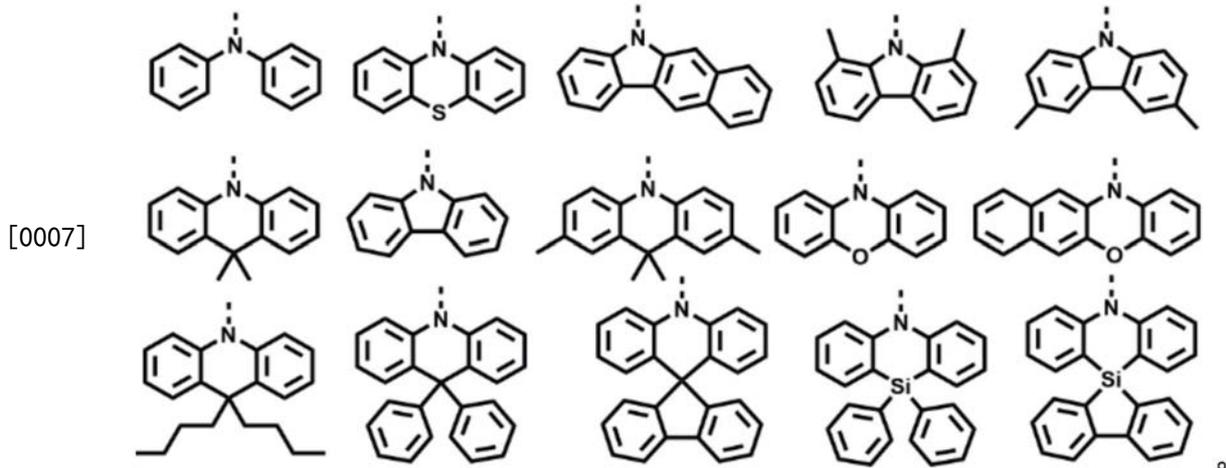
[0004] 对于目前使用的顶发射OLED器件中,空穴传输材料作为最厚的一层,其能级以及空穴迁移率一直存在矛盾的关系,开发匹配能级以及高迁移率的空穴传输材料迫在眉睫。

[0005] 本发明针对上述问题,通过巧妙的分子设计,在四甲基二氢吩嗪的结构基础上,合成了一系列具有合适HOMO/LUMO能级的空穴传输材料。并通过质谱分析对它们的结构进行确认,通过理论计算得出它们在TOP器件中的性能。

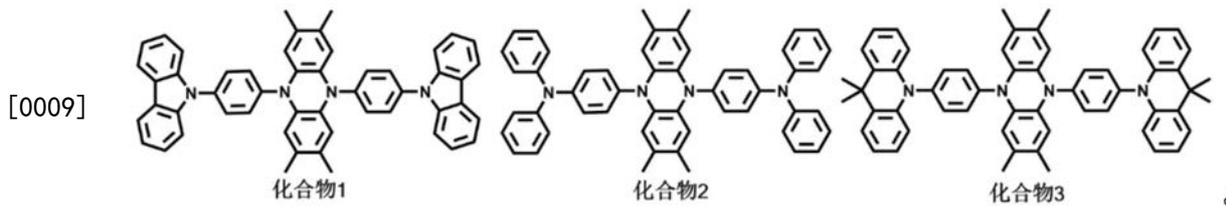
发明内容

[0006] 本发明提供了一种空穴传输材料,以四甲基二氢吩嗪作为核,所述空穴传输材料

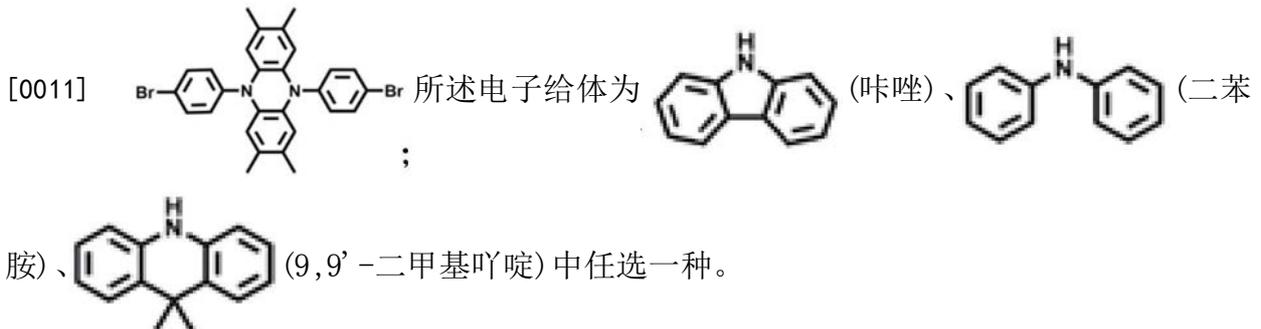
的结构通式为:  其中,所述R₁和R₂基团可选自以下结构的一种:



[0008] 所述空穴传输材料的结构可选自以下三种化合物中任选一种：



[0010] 所述空穴传输材料由具有电子给体的四甲基二氢吩嗪和外围的电子给体组成，其中，中心核的结构式为：



[0012] 本发明电致发光器件，其包括依次层叠设置：基板层、空穴注入层、传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层，半透明电极和光耦合输出层；

[0013] 所述基板层1为玻璃和全反射 (ITO/Ag/ITO) 衬底层，其中Ag是反射面，使得器件的出光从顶部发射；

[0014] 所述空穴注入层2，用于将空穴从ITO注入到OLED器件由MoO₃制成；

[0015] 所述空穴传输层3，用于将注入的空穴进行传输，同时通过调节它的厚度，可以起到调节微腔的谐振波长的作用，所述空穴传输层所述的空穴传输材料制成；

[0016] 所述电子阻挡层4，是将注入到发光层的电子阻挡在发光层，防止其向空穴传输层传输，限制激子的复合区域在发光层，由(4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N-(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)制成。

[0017] 所述发光层5，用于将所述空穴和电子复合产生激子，荧光材料在激子的作用下发光，由4,4'-二(9-咪唑基)联苯：三(2-苯基吖啶)合铱(III)制成。

[0018] 所述空穴阻挡层6，是将注入到发光层的空穴阻挡在发光层，防止其向电子传输层

传输,限制激子的复合区域在发光层,由1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯Tm₃PyPB制成。

[0019] 所述电子传输层7,是将注入的电子进行传输,由1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯Tm₃PyPB和LiQ(八羟基喹啉铝)制成,用于将所述电子传输给所述发光层。

[0020] 所述电子注入层8,是对OLED器件进行注入电子,一般为Yb或者氟化锂(LiF)制成。

[0021] 所述半透明阴极层9,用于半透明发射和透射作用,可调节微腔的强弱,由镁/银半透明电极制成;

[0022] 所述耦合输出层10,是用来对光进行耦合粹取,提高光的出光率的,由4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)制成。

[0023] 本发明还提供了一种制备空穴传输材料的方法,其包括以下步骤:

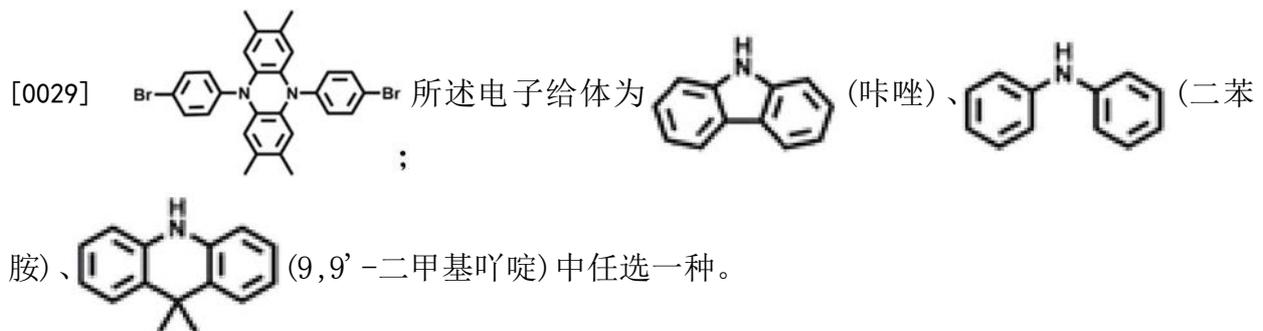
[0024] 步骤1) 按比例加入原料:中心核原料、电子给体和溶剂相互混合;

[0025] 步骤2) 加入催化剂醋酸钯(Pd(OAc)₂)和三叔丁基膦四氟硼酸盐,并在氩气氛围下加入除水除氧的甲苯,加热反应20-24小时,冷却至室温;

[0026] 步骤3) 将反应液倒入冰水中,二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶;

[0027] 步骤4) 柱层析分离纯化,得白色粉末,获得空穴传输材料成品。

[0028] 所述空穴传输材料由具有电子给体的四甲基二氢吩嗪和外围的电子给体组成,其中,中心核的结构式为:



[0030] 所述电中心核原料的投入配比为:2.73g,摩尔量为5mmol。所述电子给体的投入配比:2.0-2.5g,摩尔量为12mmol,所述醋酸钯的投入配比为:0.18g,摩尔量为0.8mmol,所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的投入配比为0.68g,摩尔量为2.4mmol。

[0031] 与现有技术相比,本发明提供了一种改进的空穴传输材料,通过不同功能团的搭配,在四甲基二氢吩嗪作为核的基础上,对给体单元的结构进行调控,改变其给电子能力,设计与现有的HTL材料的迁移率相比,具有高迁移率的空穴传输材料,由于高的迁移率,使得传输到发光层的空穴增多,空穴和电子的复合率提高,从而提升器件的发光效率,具体表现为器件的电流效率提高,实现其有机发光材料的合成以及其在发光器件中的应用。

附图说明

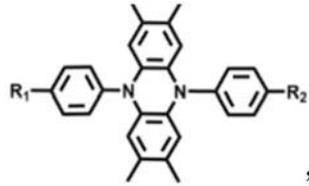
[0032] 图1为本发明电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

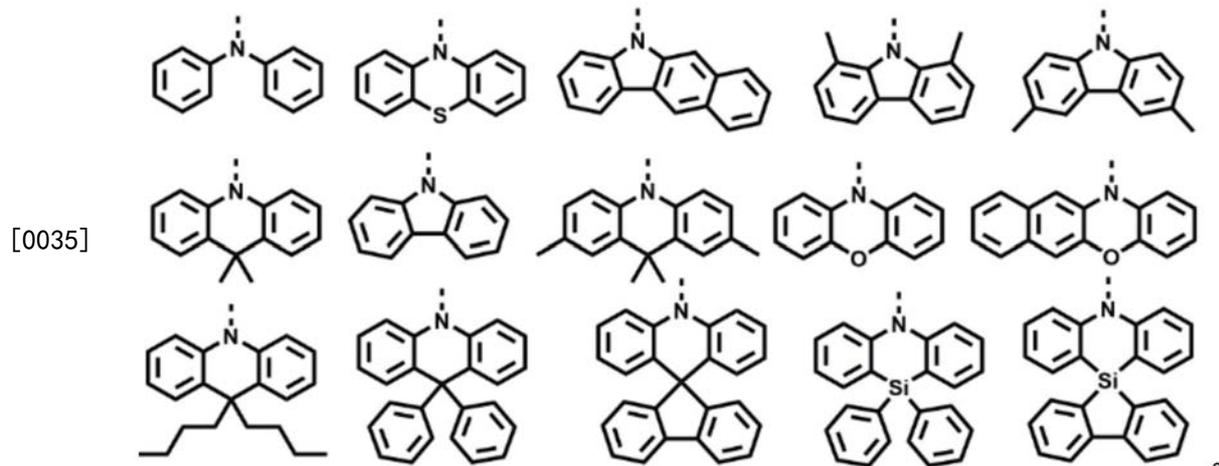
[0033] 在OLED显示屏领域,空穴传输材料是用来对空穴进行传输,同时起到调节微腔的作用,其消耗量在整个OLED器件中是最多的,其膜层厚度也是最大的,其空穴迁移率是OLED器件效率和寿命的关键因素,本发明通过在四甲基二氢吩嗪作为核的基础上,设计合成了

一系列空穴传输材料,并进行了合成。最后基于目标空穴传输材料的电致发光器件都取得了非常高的效率。本发明的目的是实现匹配的HOMO/LUMO能级以及高迁移率的空穴传输材料的合成以及其在发光器件中的应用。

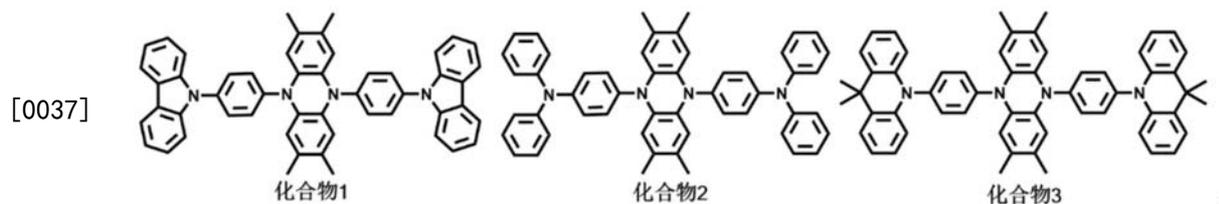
[0034] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种空穴传输材料,以四甲基二氢吩嗪作为核,所述空穴传输材料的结构通式为:



其中,所述R₁和R₂基团可选自以下结构的一种:



[0036] 通过中心核原料和电子受体相互反应获得的空穴传输材料的结构式,所述空穴传输材料的结构可选自以下三种化合物中任选一种:



[0038] 本发明还提供了一种制备空穴传输材料的方法,其包括以下步骤:

[0039] 步骤1) 按比例加入原料:中心核原料、电子给体和溶剂相互混合;

[0040] 步骤2) 加入催化剂醋酸钯 (Pd (OAc)₂) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐,并在氩气氛围下加入除水除氧的甲苯,加热反应20-24小时,冷却至室温;

[0041] 步骤3) 将反应液倒入冰水中,二氯甲烷萃取三次,合并有机相,旋成硅胶;

[0042] 步骤4) 柱层析分离纯化,得白色粉末,获得空穴传输材料成品。

[0043] 溶剂为醋酸钯 (Pd (OAc)₂) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 ((t-Bu)₃HPBF₄)。

[0044] 优选地,步骤2) 中,在氩气氛围下加入除水除氧的甲苯,在120℃反应24小时,冷却至室温;

[0045] 优选地,所述电子给体的投入配比为:2.73g,摩尔量为5mmol。所述电子受体的投入配比:2.0-2.5g,摩尔量为12mmol,所述醋酸钯的投入配比为:0.18g,摩尔量为0.8mmol,所述三叔丁基膦四氟硼酸盐的投入配比为0.68g,摩尔量为2.4mmol。

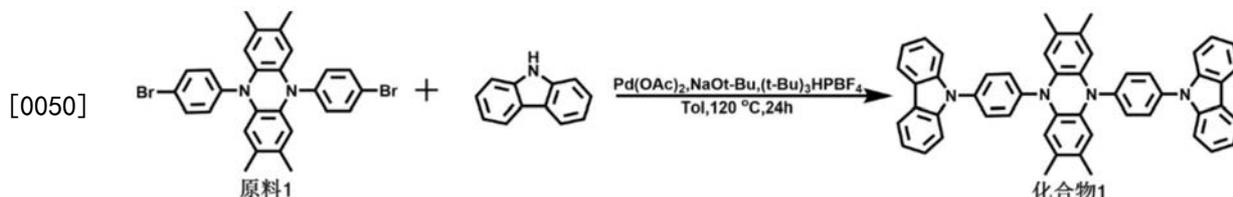
[0046] 优选地,步骤4) 中,加入二氯甲烷和正己烷进行柱层析分离纯化,二氯甲烷和正己

烷的配比(体积比)为1:5,经过柱层析分离纯化,获得白色粉末,即为空穴传输材料。

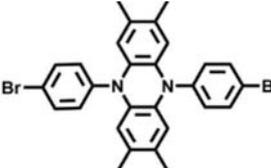
[0047] 以下分别举例说明三种结构式的空穴传输材料的合成方法和合成反应。

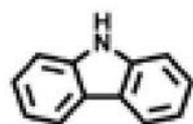
[0048] 实施例一

[0049] 合成空穴传输材料1,合成路线为如下所示:



[0051] 合成步骤:

[0052] 向250mL二口瓶中加入原料1  (2.73g, 5mmol), 咔唑

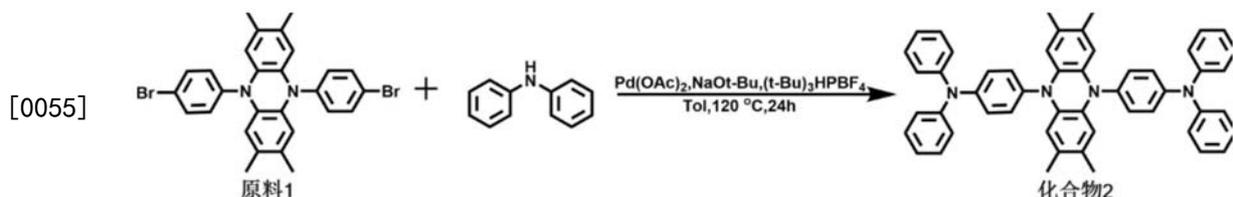


(2.00g, 12mmol), 醋酸钯(0.18g, 0.8mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.68g,

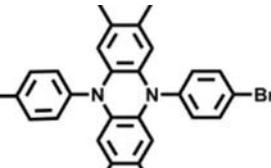
2.4mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu(1.16g, 12mmol), 在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷: 正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得白色粉末3.3g, 产率92%。经质谱分析, MS (EI) m/z: [M]⁺: 720.31。

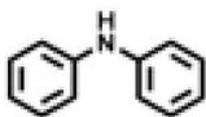
[0053] 实施例二

[0054] 合成空穴传输材料2,合成路线为如下所示:



[0056] 合成步骤:

[0057] 向250mL二口瓶中加入原料1  (2.73g, 5mmol), 二苯胺

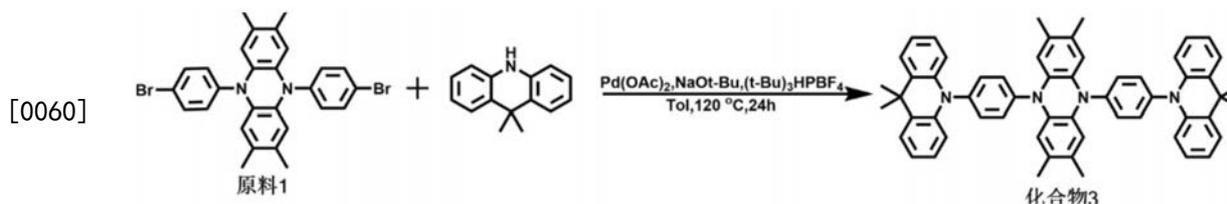


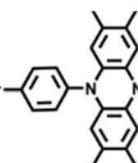
(2.03g, 12mmol), 醋酸钯(0.18g, 0.8mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐

(0.68g, 2.4mmol), 然后, 在手套箱中加入NaOt-Bu(1.16g, 12mmol), 在氩气氛围下打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷: 正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得白色粉末2.9g, 产率80%。经质谱分析, MS (EI) m/z: [M]⁺: 724.29。

[0058] 实施例三

[0059] 合成空穴传输材料3,合成路线为如下所示:



[0061] 向250mL二口瓶中加入原料1  (2.73g, 5mmol), N,N-二甲基吡啶

(2.50g, 12mmol), 醋酸钯 (0.18g, 0.8mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.68g, 2.4mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (1.16g, 12mmol), 在氩气氛下打入100mL事先除水除氧的甲苯, 在120°C反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入200mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析 (二氯甲烷: 正己烷, v: v, 1: 5) 分离纯化, 得白色粉末3.8g, 产率95%。MS (EI) m/z: [M]⁺: 804.31。

[0062] 目标分子的电化学能级如下表1所示,

	HOMO (eV)	LUMO (eV)
化合物 1	-5.53	-2.53
[0063] 化合物 2	-5.61	-2.53
化合物 3	-5.58	-2.54

[0064] 器件的性能数据见下表:

器件	空穴传输层	最高电流效率 (cd/A)	(CIE _x , CIE _y)	最大外量子效率 (%)
[0065] 器件 1	化合物 1	40.3	(0.685, 0.291)	38.3%
器件 2	化合物 2	41.7	(0.685, 0.292)	39.6%
器件 3	化合物 3	40.8	(0.685, 0.291)	38.7%

[0066] 通过测定合成的不同化合物的各项理化指标,呈现高效率的空穴传输材料,获得长寿命的OLED电致发光器件,基于电致发光器件的显示。

[0067] 参照图1所示,本发明还提供了一种电致发光器件,包括依次层叠设置:玻璃和全反射(ITO/Ag/ITO)衬底层1,空穴注入层2:P-dopant和传输层3(空穴传输层),电子阻挡层4,发光层5,空穴阻挡层6,电子传输层7,电子注入层8,半透明电极9,光耦合输出层10。

[0068] 所述基板层1为玻璃和全反射(ITO/Ag/ITO)衬底层,其中Ag是反射面,使得器件的出光从顶部发射;

[0069] 所述空穴注入层2,用于将空穴从ITO注入到OLED器件由MoO₃制成;

[0070] 所述空穴传输层3,用于将注入的空穴进行传输,同时通过调节它的厚度,可以起到调节微腔的谐振波长的作用,由本发明空穴传输材料制成。

[0071] 所述电子阻挡层4,是将注入到发光层的电子阻挡在发光层,防止其向空穴传输层传输,限制激子的复合区域在发光层,由(4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N-(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)制成。

[0072] 所述发光层5,用于将所述空穴和电子复合产生激子,荧光材料在激子的作用下发光,由4,4'-二(9-咔唑基)联苯:三(2-苯基吡啶)合铱(III)制成。

[0073] 所述空穴阻挡层6,是将注入到发光层的空穴阻挡在发光层,防止其向电子传输层传输,限制激子的复合区域在发光层,由1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯Tm₃PyPB制成。

[0074] 所述电子传输层7,是将注入的电子进行传输,由1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯Tm₃PyPB和LiQ(八羟基喹啉铝)制成,用于将所述电子传输给所述发光层。

[0075] 所述电子注入层8,是对OLED器件进行注入电子,一般为Yb或者氟化锂(LiF)制成。

[0076] 所述半透明阴极层9,用于半透明发射和透射作用,可调节微腔的强弱,由镁/银半透明电极制成;

[0077] 所述耦合输出层10,是用来对光进行耦合粹取,提高光的出光率,由4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)制成。

[0078] 上述电致发光器件的结构设置,为了通过微腔作用,提升器件光的色域达到应用的需求,空穴传输材料设置在第三层,通过迁移率的提升,起到提升器件的效率作用。

[0079] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。



图1

专利名称(译)	一种空穴传输材料、制备方法及其电致发光器件		
公开(公告)号	CN110299460A	公开(公告)日	2019-10-01
申请号	CN201910546841.5	申请日	2019-06-24
[标]发明人	罗佳佳		
发明人	罗佳佳		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/56 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0032 H01L51/5056 H01L51/56		
代理人(译)	黄威		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了改进的一种空穴传输材料、制备方法及其电致发光器件，以四甲基二氢吩嗪作为核，所述空穴传输材料的结构通式为：对给体单元的结构进行调控，改变其给电子能力，设计高迁移率的空穴传输材料，合理的路线设计，材料提高合成效率。

