



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109054810 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201811031947.3

(22)申请日 2018.09.05

(71)申请人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学
府路74号

(72)发明人 许辉 张静 刘转转 寇全会

(74)专利代理机构 北京康思博达知识产权代理
事务所(普通合伙) 11426

代理人 刘冬梅 路永斌

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 9/53(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图21页

(54)发明名称

以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主
体材料及其制备和应用

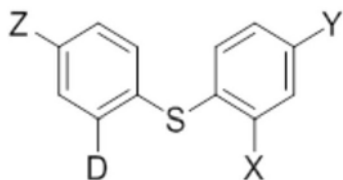
(57)摘要

本发明提供了一种以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料及其制备和应用,所述热激发延迟荧光主体材料以二苯基硫醚为母体,用不同数量的二苯基磷氧基修饰二苯基硫醚而得;本发明的主体材料可以有效的抑制分子与分子间的相互作用,从而抑制猝灭效应。本发明材料作为发光层和激子阻挡层用于制备热激发延迟荧光电致发光器件。

1. 一种热激发延迟荧光主体材料,其特征在于,所述主体材料以二苯基硫醚为母体。

2. 根据权利要求1所述的热激发延迟荧光主体材料,其特征在于,所述母体被不同数量的芳香膦氧基所修饰,优选每个苯环上被1至4个芳香膦氧基修饰,更优选每个苯环上被1至2个芳香膦氧基修饰。

3. 根据权利要求2所述的热激发延迟荧光主体材料,其特征在于,
所述母体经芳香膦氧基修饰后具有如下结构式:



其中,X、Y、Z、D分别为H或 Ph_2PO 。

4. 根据权利要求1至3之一所述的热激发延迟荧光主体材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

步骤1-1,将以二苯基硫醚为母体的卤代物原料、二苯基膦、乙酸钠、催化剂和溶剂I混合,进行反应,经处理得到中间体I;

步骤1-2,将中间体I氧化,后处理,得到产物。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,

步骤1-1中,所述反应进行10~36h,所述处理包括加冰水淬灭,溶剂II萃取;

步骤1-2中,中间体优选双氧水进行氧化,所述后处理包括淬灭,萃取,将萃取液干燥并浓缩,然后将得到的浓缩液进行柱层析,所用洗脱剂为醇酯混合物。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,步骤1-1中,所述卤代物原料包括氯代物、溴代物、碘代物,优选溴代物,更优选选自以下之一或多种:4-溴二苯基硫醚、4,4'-二苯基硫醚、2-二苯基膦氧基-4,4'-二溴-二苯基硫醚、2,2'-二二苯基膦氧基-4-溴-二苯基硫醚、2,2'-二二苯基膦氧基-4,4'-二溴-二苯基硫醚。

7. 根据权利要求1至3之一所述的热激发延迟荧光主体材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

步骤2-1,将二苯基硫醚与锂试剂进行反应,然后加入卤代二苯基膦进行反应,经处理得到中间体I';

步骤2-2,将中间体I'氧化,后处理,得到产物。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤2-1中,

二苯基硫醚与锂试剂反应10~24h,加入卤代二苯基膦反应10~24h,所述处理包括加冰水淬灭,萃取;

在加入锂试剂之前,还加入四甲基乙二胺。

9. 根据权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于,步骤2-2中,中间体I'优选双氧水进行氧化,所述后处理包括加水淬灭,萃取,浓缩萃取液,然后将浓缩物用柱层析纯化,所用洗脱剂为醇酯混合物。

10. 根据权利要求1至3之一所述的热激发延迟荧光主体材料或根据权利要求4至9之一所述的方法制得的热激发延迟荧光主体材料的用途,

所述主体材料应用于热激发延迟荧光电致发光器件中,,
优选所述发光器件为可发蓝光的热激发延迟荧光电致发光器件,
更优选其电流效率最大值达 $32\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,功率效率最大值达 $221\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料,特别涉及一种以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料及其制备和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(Organic Light Emitting Diode,OLED)作为新兴的显示技术应运而生,并引起了研究人员的广泛关注。电致荧光和电致磷光被称为第一代和第二代OLED。当前,热激发延迟荧光受到了更广泛的关注,被称为第三代OLED。

[0003] 有机电致发光二极管(OLED)自报道以来,由于其具有众多优点,受到人们广泛关注和深入研究。有机电致发光二极管被称作第三代平面显示和照明技术,在节能环保等方面具有突出的优势。

[0004] 为了有效地利用电致发光过程中产生的单重态和三重态激子,目前普遍采用的方式是使用磷光染料来构建电致磷光,但是磷光染料所涉及的重金属不仅昂贵而且污染环境,因此迫切需要使用其他的材料加以替代。

[0005] 近期,被称为第三代有机电致发光技术的热激发延迟荧光技术取得了很好的进展,其中热激发延迟荧光染料可以通过自身三线态到单线态的反向隙间窜跃使三线态激子转化为单线态激子,进而利用其发光,从而从理论上实现100%的内量子效率。

[0006] 目前的热激发延迟荧光染料大多是纯有机化合物。对热激发延迟荧光染料的主体材料的研究还非常有限。因此,需要针对热激发延迟荧光染料的特点来有目的的开发适合他们的主体材料。由于热激发延迟荧光染料的极性大,容易猝灭,分子与分子间的作用较强,因此,需要开发一类具有突出载流子注入/传输性能的同时能够有效抑制分子与分子间猝灭效应的高效的主体材料,用于蓝光电致发光器件,以期提高器件的发光效率和亮度。由于蓝光热激发延迟荧光材料往往具有明显的光电氧化分解效应,因此,器件常采用电子传输性为主的主体材料,大大限制了材料的选择和器件性能的提升。这一问题的可行解决途径在于设计具有一定空穴传输能力,但不影响明显给电子特性的主体材料,从而在改善电荷传输平衡的同时,保证器件的稳定性。

发明内容

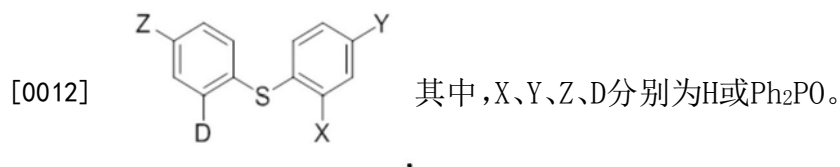
[0007] 为了实现上述目标,本发明人进行了锐意研究,结果发现:以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料及其制备和应用,二苯基硫醚基团中的硫原子的p轨道提供了较强的给电子能力,同时膦氧基团的引入仍然保持主体整体上的电子传输特性。通过用不同数量的芳香膦氧基来修饰二苯基硫醚上的苯环而获得热激发延迟荧光主体材料,本发明所提供的热激发延迟荧光主体材料极性小,不容易猝灭,应用于电致发光器件中可以提高器件效率,器件的电流效率达到最大值 $32\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,功率效率达到最大值 $22\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,从而完成了本发明。

[0008] 本发明的目的在于提供以下方面：

[0009] 第一方面，本发明提供一种热激发延迟荧光主体材料，所述主体材料以二苯基硫醚为母体。

[0010] 其中，所述母体被不同数量的芳香磷氧基所修饰，优选每个苯环上被1至4个芳香磷氧基修饰，更优选每个苯环上被1至2个芳香磷氧基修饰。

[0011] 其中，所述母体经芳香磷氧基修饰后具有如下结构式：



[0013] 第二方面，根据本发明第一方面所述的热激发延迟荧光主体材料的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

[0014] 步骤1-1，将以二苯基硫醚为母体的卤代物原料、二苯基磷、乙酸钠、催化剂和溶剂I混合，在设定条件下反应10~36h，加冰水淬灭，溶剂II萃取，得到中间体；

[0015] 步骤1-2，将中间体用双氧水进行氧化，后处理，得到产物。

[0016] 所述制备方法包括以下步骤：

[0017] 步骤2-1，将二苯基硫醚与锂试剂反应10~24h，然后加入卤代二苯基磷，反应10~24h，加冰水淬灭，萃取，得到中间体I'；

[0018] 步骤2-2，将中间体I'用双氧水氧化，后处理，得到产物。

[0019] 第三方面，上述第一方面所述热激发延迟荧光主体材料或根据第二方面所述制备方法制得的热激发延迟荧光主体材料用于电致发光器件的用途。

附图说明

[0020] 图1示出实施例1的热激发延迟荧光主体材料的紫外荧光光谱谱图，以及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图；

[0021] 图2示出实施例1的热激发延迟荧光主体材料的热重分析图；

[0022] 图3示出实施例2的热激发延迟荧光主体材料的紫外荧光光谱谱图；

[0023] 图4示出实施例2的热激发延迟荧光主体材料的热重分析图；

[0024] 图5示出实施例3的热激发延迟荧光主体材料的紫外荧光光谱谱图，以及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图；

[0025] 图6示出实施例3的热激发延迟荧光主体材料的热重分析图；

[0026] 图7示出实施例4的热激发延迟荧光主体材料的紫外荧光光谱谱图，以及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图；

[0027] 图8示出实施例4的热激发延迟荧光主体材料的热重分析图；

[0028] 图9示出实施例5的热激发延迟荧光主体材料的紫外荧光光谱谱图，以及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图；

[0029] 图10示出实施例5的热激发延迟荧光主体材料的热重分析图；

[0030] 图11示出实施例6的热激发延迟荧光主体材料的紫外荧光光谱谱图，以及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图；

[0031] 图12示出实施例6的热激发延迟荧光主体材料的热重分析图；

[0032] 图13示出实施例7的热激发延迟荧光主体材料的紫外荧光光谱谱图，以及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图；

[0033] 图14示出实施例7的热激发延迟荧光主体材料的热重分析图；

[0034] 其中，图1，图3，图5，图7，图9，图11，图13中，■表示热激发延迟荧光主体材料在二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图，□表示热激发延迟荧光主体材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图，●表示热激发延迟荧光主体材料溶于二氯甲烷溶剂中的磷光光谱图；

[0035] 图15、图16、图17、图18、图19、图20分别示出实施例1的热激发延迟荧光主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线、电压-亮度关系曲线、亮度-电流效率关系曲线、亮度-功率效率关系曲线、亮度-外量子效率关系曲线、电致发光光谱图；

[0036] 图21、图22、图23、图24、图25、图26分别示出实施例2的热激发延迟荧光主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线、电压-亮度关系曲线、亮度-电流效率关系曲线、亮度-功率效率关系曲线、亮度-外量子效率关系曲线、电致发光光谱图；

[0037] 图27、图28、图29、图30、图31、图32分别示出实施例3的热激发延迟荧光主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线、电压-亮度关系曲线、亮度-电流效率关系曲线、亮度-功率效率关系曲线、亮度-外量子效率关系曲线、电致发光光谱图；

[0038] 图33、图34、图35、图36、图37、图38分别示出实施例4的热激发延迟荧光主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线、电压-亮度关系曲线、亮度-电流效率关系曲线、亮度-功率效率关系曲线、亮度-外量子效率关系曲线、电致发光光谱图；

[0039] 图39、图40、图41、图42、图43、图44分别示出实施例5的热激发延迟荧光主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线、电压-亮度关系曲线、亮度-电流效率关系曲线、亮度-功率效率关系曲线、亮度-外量子效率关系曲线、电致发光光谱图；

[0040] 图45、图46、图47、图48、图49、图50分别示出实施例6的热激发延迟荧光主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线、电压-亮度关系曲线、亮度-电流效率关系曲线、亮度-功率效率关系曲线、亮度-外量子效率关系曲线、电致发光光谱图；

[0041] 图51、图52、图53、图54、图55、图56分别示出实施例7的热激发延迟荧光主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线、电压-亮度关系曲线、亮度-电流效率关系曲线、亮度-功率效率关系曲线、亮度-外量子效率关系曲线、电致发光光谱图。

具体实施方式

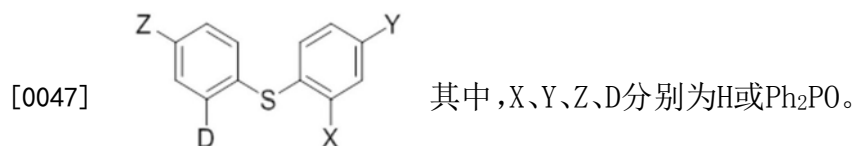
[0042] 下面通过对本发明进行详细说明，本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更加清楚、明确。

[0043] 以下详述本发明。

[0044] 根据本发明的第一方面，提供一种热激发延迟荧光主体材料，所述主体材料以二苯基硫醚为母体；

[0045] 其中，所述母体被不同数量的芳香磷氧基所修饰，优选每个苯环上被1至4个芳香磷氧基修饰，更优选每个苯环上被1至2个芳香磷氧基修饰。

[0046] 所述母体经芳香磷氧基修饰后具有如下结构式：



[0048] 当X、Y、Z为H,且D为Ph₂P=O时,化合物记为DPSSP=O,其结构式为(I);

[0049] 当X、Y、D为H,且Z为Ph₂P=O时,化合物记为4DPSSP=O,其结构式为(II);

[0050] 当D、X为H,且Z和Y为Ph₂P=O时,化合物记为4,4' DPSP=O,其结构式为(III);

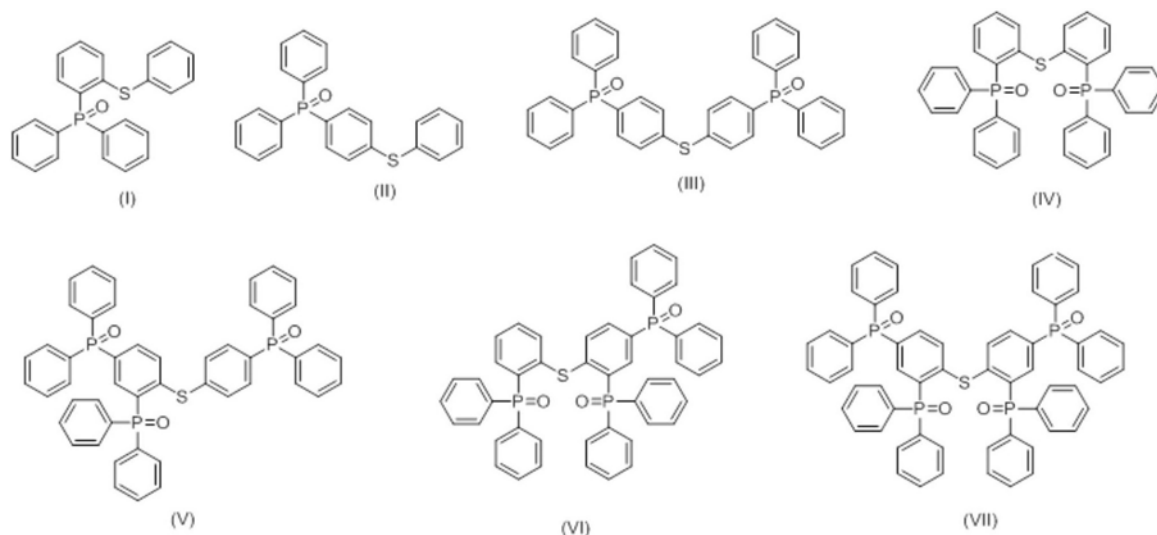
[0051] 当Z、Y为H,且D和X为Ph₂P=O时,化合物记为DPSP=O,其结构式为(IV);

[0052] 当X为H,且D、Y和Z为Ph₂P=O时,化合物记为2,4,4' DPSTP=O,其结构式为(V);

[0053] 当Z为H,且D、X、Y为Ph₂P=O时,化合物记为2,2',4DPSTP=O,其结构式为(VI);

[0054] 当X、Y、Z、D都为Ph₂P=O时,化合物记为2,2',4,4' DPSQP=O,其结构式为(VII);各化合物结构式如下:

[0055]



[0056] 通过改变膦氧基团的数目和取代位置连接策略构建芳香膦氧主体材料,在降低单重激发态能级的同时完全不影响分子的三线态能级,通过间位连接策略,用膦氧基团对中间生色团进行包裹,抑制生色团与客体之间,生色团与生色团之间的相互作用,从而削弱主体与客体之间、主体与主体之间的相互作用。同时,膦氧基团本身不影响三线态能级,从而获得高的三重激发态能量,促进主客体间正向的能量传递,提高器件效率。

[0057] 根据本发明的第二方面,提供一种上述热激发延迟荧光主体材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0058] 步骤1-1,将以二苯基硫醚为母体的卤代物原料、二苯基膦、乙酸钠、催化剂和溶剂I混合,在设定条件下反应10~36h,加冰水淬灭,溶剂II萃取,得到中间体;反应温度为130℃。萃取溶剂II用的是二氯甲烷。

[0059] 步骤1-2,将中间体用双氧水进行氧化,后处理,得到产物;

[0060] 其中,

[0061] 步骤1-1中,所述催化剂为醋酸钯;所述溶剂I、溶剂II分别为DMF(N,N-二甲基甲酰胺)、二氯甲烷;

[0062] 步骤1-1中,以二苯基硫醚为母体的卤代物原料包括氯代物、溴代物、碘代物,优选

为溴代物,更优选选自以下一种或几种4-溴二苯基硫醚,4,4'-二苯基硫醚,2-二苯膦氧基-4,4'-二溴-二苯基硫醚,2,2'-二二苯膦氧基-4-溴-二苯基硫醚,2,2'-二二苯膦氧基-4,4'-二溴-二苯基硫醚。

[0063] 其中,二苯基膦与以二苯基硫醚为母体的溴代物原料的物质的量比为(1~2):1,醋酸钡与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为(0.001~0.002):1,醋酸钠(乙酸钠)与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为(1~2):1。

[0064] 步骤1-2中,所述后处理包括淬灭,萃取,将萃取液干燥并浓缩,然后将得到的浓缩液进行柱层析,所用洗脱剂为乙醇和乙酸乙酯体积比为1:20。萃取溶剂为二氯甲烷。

[0065] 采用本制备方法所得到的产物包括4DPSPPO,其结构式为(II);4,4' DPSPPO,其结构式为(III);化合物2,4,4' DPSTPO,其结构式为(V);化合物2,2',4DPSTPO,其结构式为(VI);化合物2,2',4,4' DPSQPO,其结构式为(VII)。

[0066] 本发明的不同结构的热激发延迟荧光主体材料所采用的制备方法有所不同,除了上述所述的制备方法之外,不同结构的热激发延迟荧光主体材料还采用了以下制备方法。

[0067] 根据第一方面所述的热激发延迟荧光主体材料的制备方法包括以下步骤:

[0068] 步骤2-1,将二苯基硫醚与锂试剂反应10~24h,然后加入卤代二苯基膦,反应10~24h,加冰水淬灭,萃取,得到中间体I';

[0069] 步骤2-2,将中间体I'用双氧水氧化,后处理,得到产物。

[0070] 其中,

[0071] 步骤2-1中,所述锂试剂为正丁基锂,所述锂试剂与二苯基硫醚的摩尔比为(3~0.5):1;

[0072] 卤代二苯基膦为氯代二苯基膦,溴代二苯基膦或碘代二苯基膦,优选为氯代二苯基膦;

[0073] 步骤2-1中,在加入锂试剂之前,还加入四甲基乙二胺;

[0074] 更优选地,锂试剂与二苯硫醚的摩尔比为1:1或2:1,四甲基乙二胺与二苯硫醚的摩尔比为1:1,卤代二苯基膦与二苯硫醚的摩尔比为1:1。

[0075] 步骤2-2中,所述后处理包括加水淬灭,萃取,浓缩萃取液,然后将浓缩物用柱层析纯化。所用洗脱剂为乙醇和乙酸乙酯体积比为1:20。

[0076] 根据本发明的第三方面,根据第一方面所述的热激发延迟荧光主体材料或根据第二方面所述的制备方法制得的热激发延迟荧光主体材料的用途,所述热激发延迟荧光主体材料作为主体材料应用于热激发延迟荧光电致发光器件中,优选所述热激发延迟荧光主体材料应用于热激发延迟荧光电致发光器件中的制备方法是按以下步骤实现:

[0077] 一、将经去离子水清洗的塑料衬底放入真空蒸镀仪,真空度为 1×10^{-6} mbar,蒸镀速率设为 0.1 nm s^{-1} ,在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡(ITO),厚度为10nm的阳极导电层;

[0078] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料MoO_x,得厚度为10nm空穴注入层;

[0079] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB,得厚度为40nm空穴传输层;

[0080] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP,得厚度为15nm激子阻挡层;

[0081] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料与DMAC-DPS的混合物,厚度为50nm发光层;

[0082] 六、在发光层上继续蒸镀以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料空穴阻挡层,厚度为40nm空穴阻挡层;

[0083] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen,厚度为80nm电子传输层;

[0084] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF,厚度为10nm电子注入层;

[0085] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为10nm的阴极导电层,得到电致发光器件。

[0086] 步骤九中,所述金属为钙、镁、银、铝、钙合金、镁合金、银合金或铝合金,优选为铝。

[0087] 所述热激发延迟荧光电致发光器件为发蓝光的热激发延迟荧光电致发光器件,优选其电流效率最大值达 $32\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,功率效率最大值达 $22\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0088] 根据本发明提供的以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料及其制备方法和应用,具有以下有益效果:

[0089] (1) 本发明提供的热激发延迟荧光主体材料能够保持较高的三线态能级,保证能量从主体到客体的有效传递;

[0090] (2) 本发明提供的热激发延迟荧光主体材料可以有效的抑制分子与分子间的相互作用,从而抑制猝灭效应;

[0091] (3) 本发明提供的热激发延迟荧光主体材料应用于电致发光器件时能够提高电致发光器件材料的载流子注入和传输能力;

[0092] (4) 本发明提供的热激发延迟荧光主体材料既可以作为发光器件的发光层主体材料,也可以作为发光器件的激子阻挡层材料;

[0093] (5) 本发明可以实现超低压驱动的高效热激发延迟荧光蓝光器件,其电流效率达到最大值 $32\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,功率效率达到最大值 $22\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,提高了有机电致发光材料的发光效率和亮度。

[0094] 实施例

[0095] 实施例包括:本发明所涉及的热激发延迟荧光主体材料的制备以及产物的结构表征;以及将制备的热激发延迟荧光主体材料应用于电致发光器件;以及电致发光器件的性能测试。

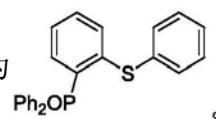
[0096] 实施例1

[0097] 将1mmol二苯硫醚、1mmol的四甲基乙二胺、1mmol的正丁基锂,10ml的干燥好的乙醚混合,室温($25 \sim 30^\circ\text{C}$)反应16小时,向反应体系中加入1mmol Ph_2PCl ,反应16小时后,将反应后的产物导入冰水中淬灭反应,溶剂二氯甲烷萃取,有机层干燥;

[0098] 有机层干燥后加入1ml H_2O_2 氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到2-二苯基膦氧基二苯基硫醚(DPSSPO)。

[0099] 其中,所述的正丁基锂与二苯硫醚的物质的量比为1:1,四甲基乙二胺与二苯硫醚的物质的量比为1:1, Ph_2PCl 与二苯硫醚的物质的量比为1:1。

[0100] 本实施例1得到2-二苯基膦氧基二苯基硫醚DPSSPO,结构式I为



[0101] 采用核磁共振仪检测本试验制备的多功能化修饰的DPSSPO,检测结果如下:

[0102] $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3 , 400MHz): $\delta = 7.775-7.724$ (m, 4H), $7.553-7.513$ (m, 2H),

7.480–7.436 (m, 4H), 7.414–7.329 (m, 2H), 7.221–7.166 (m, 5H), 7.138–7.114 ppm (m, 2H); LDI-TOF:m/z (%): 386 (100) [M+].

[0103] 本实施例1得到热激发延迟荧光主体材料DPSSPO的紫外荧光光谱, 磷光光谱谱图如图1所示。

[0104] 本实施例1得到热激发延迟荧光主体材料DPSSPO的热重分析谱图如图2所示, 由图可知热激发延迟荧光主体材料DPSSPO的裂解温度为317℃。

[0105] 本实施例1得到的热激发延迟荧光主体材料作为发光层(及空穴阻挡层)用于制备电致发光器件的方法如下:

[0106] 一、将经去离子水清洗的塑料衬底放入真空蒸镀仪, 真空度为 1×10^{-6} mbar, 蒸镀速率设为 0.1 nm s^{-1} , 在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡(ITO), 厚度为10nm的阳极导电层;

[0107] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料MoO_x, 得厚度为10nm空穴注入层;

[0108] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB, 得厚度为40nm空穴传输层;

[0109] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP, 得厚度为15nm激子阻挡层;

[0110] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料热激发延迟荧光主体材料DPSSPO与DMAC-DPS的混合物, 厚度为50nm发光层;

[0111] 六、在发光层上继续蒸镀热激发延迟荧光主体材料DPSSPO空穴阻挡层, 厚度为40nm空穴阻挡层;

[0112] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen, 厚度为80nm电子传输层;

[0113] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF, 厚度为10nm电子注入层;

[0114] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属, 厚度为10nm的阴极导电层, 得到电致发光器件。

[0115] 步骤九中所述的金属为铝。

[0116] 本实施例1中热激发延迟荧光主体材料既是电致发光器件的发光层主体材料, 又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0117] 本实施例1电致发光器件的结构为: ITO/MoO_x (10nm) /NPB (40nm) /mCP (15nm) /DPSSPO:DMAC-DPS (20%) 50nm/DPSSPO (40nm) /Bphen (80nm) /LiF (10nm) /Al。

[0118] 本实施例1以热激发延迟荧光主体材料DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的电压-电流密度关系曲线如图15所示, 由此图可知热激发延迟荧光主体材料DPSSPO材料具有半导体特性, 其阈值电压为3.5V。

[0119] 本实施例1以热激发延迟荧光主体材料DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的电压-亮度关系曲线如图16所示, 由此图可知该器件的启亮电压为3.6V。

[0120] 本实施例1以热激发延迟荧光主体材料DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图17所示, 由此图可知该器件在亮度为 $123 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 电流效率达到最大值 $31 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0121] 本实施例1以热激发延迟荧光主体材料DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图18所示, 由此图可知该器件在亮度为 $20.31 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 功率效率达到最大值 $211 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0122] 本实施例1以热激发延迟荧光主体材料DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-

外量子效率关系曲线如图19所示,由此图可知该器件在亮度为 $20.3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,获得最大外量子效率14%。

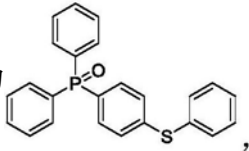
[0123] 本实施例1以热激发延迟荧光主体材料DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的电致发光光谱图如图20所示,由此图可知该器件的电致发光峰在467nm处。

[0124] 实施例2

[0125] 将1mmol的4-溴代二苯基硫醚、1mmol的二苯基膦、1mmol的无水乙酸钠,0.001mmol的醋酸钡和10ml的干燥好的DMF混合,反应温度130℃反应10小时后倒入冰水中淬灭反应,溶剂二氯甲烷萃取得到有机层,有机层干燥;

[0126] 有机层干燥后加入1ml H_2O_2 氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到4-二苯基膦氧基二苯基硫醚(4DPSSPO)。

[0127] 其中,所述的二苯基膦与4-溴代二苯基硫醚物质的量比为1:1,无水乙酸钠与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为1:1,醋酸钡与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为0.001:1;

[0128] 本实施例2得到的4-二苯基膦氧基硫醚,结构式II为 , 其核磁共振

氢谱的数据为:

[0129] $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3 , 400MHz): $\delta = 7.678-7.627$ (m, 4H), $7.557-7.451$ (m, 11H), 7.329 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H), $7.264-7.225\text{ppm}$ (m, 2H); LDI-TOF: m/z (%): 386 (100) [M^+].

[0130] 本实施例2得到不对称热激发延迟荧光材4DPSSPO的紫外荧光光谱,磷光光谱谱图如图3所示。

[0131] 本实施例2得到热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO的热重分析谱图如图4所示,由图可知热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO的裂解温度为339℃。

[0132] 本实施例2的热激发延迟荧光主体材料作为发光层(及空穴阻挡层)用于制备电致发光器件的方法与实施例1相同,区别在于发光层以及空穴阻挡层所用的热激发延迟荧光主体材料不同,本实施例2所用的为4DPSSPO。

[0133] 本实施例2中热激发延迟荧光主体材料既是电致发光器件的发光层主体材料,又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0134] 本实施例2电致发光器件的结构为:ITO/MoO_x (10nm)/NPB (40nm)/mCP (15nm)/4DPSSPO:DMAC-DPS (20%) 50nm/4DPSSPO (40nm)/Bphen (80nm)/LiF (10nm)/Al。

[0135] 本实施例2以热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的电压-电流密度关系曲线如图21所示,由此图可知热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO材料具有半导体特性,其阈值电压为3.6V。

[0136] 本实施例2以热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的电压-亮度关系曲线如图22所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.6V。

[0137] 本实施例2以热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图23所示,由此图可知该器件在亮度为 $20.3\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,电流效率达到最大值 $31\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0138] 本实施例2以热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图24所示,由此图可知该器件在亮度为 $24.9\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,功率效率达到最大值 $21.91\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0139] 本实施例2以热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图25所示,由此图可知该器件在亮度为 $24\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,获得最大外量子效率14%。

[0140] 本实施例2以热激发延迟荧光主体材料4DPSSPO制备的电致蓝光发光器件的电致发光光谱图如图26所示,由此图可知该器件的电致发光峰在469nm处。

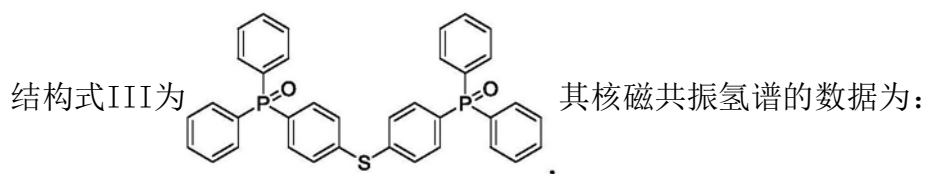
[0141] 实施例3

[0142] 将 1mmol 4,4'-二溴代二苯基硫醚、 2mmol 的二苯基膦、 2mmol 的无水乙酸钠、 0.002mmol 的醋酸钡和 10ml 的干燥好的DMF混合,反应温度 130°C 反应10小时后倒入冰水中,溶剂二氯甲烷萃取得到有机层,有机层干燥;

[0143] 有机层干燥后加入 2ml H_2O_2 氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到4,4'-二(二苯基膦氧)基硫醚(4,4' DPSDP0)。

[0144] 其中,本实施例3所述的二苯基膦与溴代二苯基硫醚物质的量比为1:2,无水乙酸钠与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为1:2,醋酸钡与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为0.002:1;

[0145] 本实施例3得到的4,4'-二(二苯基膦氧)二苯基硫醚,



[0146] $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3 , 400MHz): $\delta = 7.688-7.535$ (m, 16H), $7.482-7.398\text{ppm}$ (q, $J_1 = 5.6\text{Hz}$; $J_2 = 27.2\text{Hz}$, 12H); LDI-TOF: m/z (%): 586 (100) [M^+].

[0147] 本实施例3得到的热激发延迟荧光主体材料4,4' DPSDP0的紫外荧光光谱谱图如图5所示。

[0148] 本实施例3得到的热激发延迟荧光主体材料4,4' DPSDP0的热重分析谱图如图6所示,由图可知4,4' DPSDP0的裂解温度为 439°C 。

[0149] 本实施例3提供的热激发延迟荧光主体材料作为发光层(及空穴阻挡层)用于制备电致发光器件的方法与实施例1所用的方法相同,其区别仅在于发光层(及空穴阻挡层)所用的热激发延迟荧光主体材料不同,本实施例3所用的为4,4' DPSDP0。

[0150] 本实施例3电致发光器件的结构为:

[0151] ITO/ MoO_x (10nm)/NPB (40nm)/mCP (15nm)/4,4' DPSDP0:DMAC-DPS (20%) 50nm/4,4' DPSDP0 (40nm)/Bphen (80nm)/LiF (10nm)/Al。

[0152] 本实施例3以热激发延迟荧光主体材料4,4' DPSDP0制备的电致蓝光发光器件的电压-电流密度关系曲线如图27所示,由此图可知热激发延迟荧光主体材料4,4' DPSDP0具有半导体特性,其阈值电压为3.6V。

[0153] 本实施例3以热激发延迟荧光主体材料4,4' DPSDP0制备的电致蓝光发光器件的电压-亮度关系曲线如图28所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.7V。

[0154] 本实施例3以热激发延迟荧光主体材料4,4'-DPSDPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图29所示,由此图可知该器件在亮度为 $20.31\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,电流效率达到最大值 $32\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0155] 本实施例3以热激发延迟荧光主体材料4,4'-DPSDPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图30所示,由此图可知该器件在亮度为 $22.1\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,功率效率达到最大值 $22\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0156] 本实施例3以热激发延迟荧光主体材料4,4'-DPSDPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图31所示,由此图可知该器件在亮度为 $22.1\text{cd} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,获得最大外量子效率14.5%。

[0157] 本实施例3以热激发延迟荧光主体材料4,4'-DPSDPO制备的电致蓝光发光器件的电致发光光谱图如图32所示,由此图可知该器件的电致发光峰在470nm处。

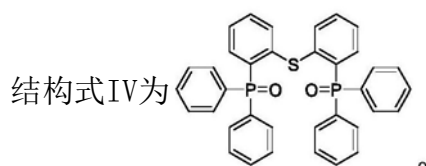
[0158] 实施例4

[0159] 将1mmol二苯硫醚、2mmol的四甲基乙二胺、2mmol的正丁基锂,10ml的干燥好的乙醚混合,室温反应16小时,次日,向反应体系中加入2mmol Ph_2PCl ,反应16小时后,将反应后的产物导入冰水中,萃取,有机层干燥;

[0160] 有机层干燥后加入2ml H_2O_2 氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到2,2'-二(二苯基磷氧)基硫醚(DPSDPO)。

[0161] 其中本实施例4步骤二所述的正丁基锂与二苯硫醚的物质的量比为2:1,四甲基乙二胺与二苯硫醚的物质的量比为2:1, Ph_2PCl 与二苯硫醚的物质的量比为2:1。

[0162] 本实施例4得到的二苯基磷氧基二苯基硫醚为DPSDPO,



[0163] 采用核磁共振仪检测本试验制备的多功能化修饰的DPSDPO,检测结果如下:

[0164] $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3 , 400MHz): $\delta = 7.696-7.583$ (m, 10H,), 7.425 (t, $J = 6.8\text{Hz}$, 12H), 7.215 (s, 4H), 6.819ppm (s, 2H); LDI-TOF: m/z (%): 586 (100) [M^+].

[0165] 本实施例4得到热激发延迟荧光主体材料DPSDPO的紫外荧光光谱,磷光光谱图如图7所示。

[0166] 本实施例4得到热激发延迟荧光主体材料DPSDPO的热重分析谱图如图8所示,由图可知热激发延迟荧光主体材料DPSDPO的裂解温度为 401°C 。

[0167] 本实施例4得到的热激发延迟荧光主体材料作为发光层(及空穴阻挡层)用于制备电致发光器件的方法与实施例1的方法相同,其区别仅在于发光层(及空穴阻挡层)所用的热激发延迟荧光主体材料不同,本实施例4所用的为DPSDPO。

[0168] 本实施例4中热激发延迟荧光主体材料既是电致发光器件的发光层主体材料,又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0169] 本实施例4电致发光器件的结构为:ITO/ MoO_x (10nm) /NPB (40nm) /mCP (15nm) /DPSDPO:DMAC-DPS (20%) 50nm/DPSDPO (40nm) /Bphen (80nm) /LiF (10nm) /Al。

[0170] 本实施例4以热激发延迟荧光主体材料DPSDPO制备的电致蓝光发光器件的电压-

电流密度关系曲线如图33所示,由此图可知热激发延迟荧光主体材料DPSPDPO材料具有半导体特性,其阈值电压为3.6V。

[0171] 本实施例4以热激发延迟荧光主体材料DPSPDPO制备的电致蓝光发光器件的电压-亮度关系曲线如图34所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.7V。

[0172] 本实施例4以热激发延迟荧光主体材料DPSPDPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图35所示,由此图可知该器件在亮度为 $20.3\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,电流效率达到最大值 $30\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0173] 本实施例4以热激发延迟荧光主体材料DPSPDPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图36所示,由此图可知该器件在亮度为 $22\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,功率效率达到最大值 $21.61\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0174] 本实施例4以热激发延迟荧光主体材料DPSPDPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图37所示,由此图可知该器件在亮度为 $130\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,获得最大外量子效率14.5%。

[0175] 本实施例4以热激发延迟荧光主体材料DPSPDPO制备的电致蓝光发光器件的电致发光光谱图如图38所示,由此图可知该器件的电致发光峰在467nm处。

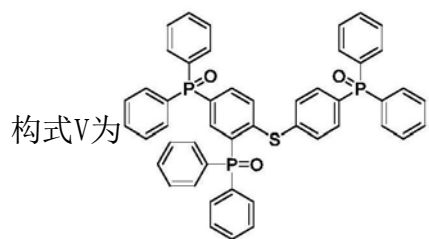
[0176] 实施例5

[0177] 将1mmol的2-二苯膦氧基-4,4'-二溴二苯基硫醚、2mmol的二苯基膦、3mmol的无水乙酸钠,0.002mmol的醋酸钡和10ml的干燥好的DMF混合,反10小时后倒入冰水中,萃取得到有机层,有机层干燥;

[0178] 有机层干燥后加入1ml H_2O_2 氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到二苯基膦氧基硫醚(2,4,4' DPSTPO)。

[0179] 其中,本实施例5所述的二苯基膦与溴代二苯基膦氧基二苯基硫醚物质的量比为2:1,无水乙酸钠与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为2:1,醋酸钡与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为0.002:1;

[0180] 本实施例5得到的2,4,4'-三(二苯基膦氧)基二苯基硫醚,记为2,4,4' DPSTPO,结



[0181] 其核磁共振氢谱的数据为:

[0182] $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3 , 400MHz): $\delta = 7.770$ (t, $J = 10.8\text{Hz}$, 1H), $7.659-7.470$ (m, 24H), $7.403-7.295$ (m, 9H), $7.276-7.164\text{ppm}$ (m, 3H); LDI-TOF: m/z (%): 786 (100) $[\text{M}^+]$ 。

[0183] 本实施例5得到热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO的紫外荧光光谱谱图、磷光光谱如图9所示。

[0184] 本实施例5得到热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO的热重分析谱图如图10所示,由图可知2,4,4' DPSTPO的裂解温度为 428°C 。

[0185] 本实施例5的热激发延迟荧光主体材料作为发光层(及空穴阻挡层)用于制备电致发光器件的方法与实施例1所用的方法相同,其区别仅在于发光层(及空穴阻挡层)的热激

发延迟荧光主体材料不同,本实施例5所用的为2,4,4' DPSTPO。

[0186] 本实施例5电致发光器件的结构为:ITO/MoO_x (10nm)/NPB (40nm)/mCP (15nm)/2,4,4' DPSTPO:DMAC-DPS (20%) 50nm/2,4,4' DPSTPO (40nm)/Bphen (80nm)/LiF (10nm)/Al。

[0187] 本实施例5以热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO制备的电致蓝光发光器件的电压-电流密度关系曲线如图39所示,由此图可知热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO材料具有半导体特性,其阈值电压为3.5V。

[0188] 本实施例5以热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO制备的电致蓝光发光器件的电压-亮度关系曲线如图40所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.6V。

[0189] 本实施例5以热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图41所示,由此图可知该器件亮度亮度为453cd·m⁻²时,电流效率达到最大值29.1cd·A⁻¹。

[0190] 本实施例5以热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图42所示,由此图可知该器件在在亮度为452cd·m⁻²时,功率效率达到最大值16.6lm·W⁻¹。

[0191] 本实施例5以热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO制备的电致蓝光发光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图43所示,由此图可知该器件在亮度为453cd·cm⁻²时,获得最大外量子效率13.6%。

[0192] 本实施例5以热激发延迟荧光主体材料2,4,4' DPSTPO制备的电致蓝光磷发光器件的电致发光光谱图如图44所示,由此图可知该器件的电致发光峰在467nm处。

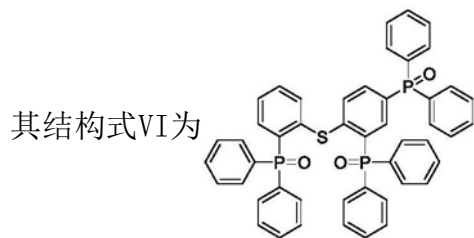
[0193] 实施例6

[0194] 将1mmol的2,2'-二二苯膦氧基-4-溴代二苯基硫醚、1mmol的二苯基膦、1mmol的无水乙酸钠,0.002mmol的醋酸钡和5ml的干燥好的DMF混合,反应10小时后倒入冰水中,萃取得到有机层,有机层干燥;

[0195] 有机层干燥后加入1ml H₂O₂氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到二苯基膦氧基二苯基硫醚(2,2',4' DPSTPO)。

[0196] 其中,本实施例6所述的二苯基膦与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为1:1,无水乙酸钠与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为1:1,醋酸钡与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为0.002:1;

[0197] 本实施例6得到的热激发延迟荧光二苯硫醚芳香膦氧主体材料为2,2',4' DPSTPO,



[0198] 采用核磁共振仪检测本试验制备的热激发延迟荧光主体材料2,2',4' DPSTPO,其核磁共振氢谱的数据为:

[0199] ¹H-NMR (TMS, CDCl₃, 400MHz): δ = 7.766-7.701 (m, 1H), 7.694-7.290 (m, 34H), 7.121-7.130 (m, 1H), 6.709-6.691 ppm (m, 1H); LDI-TOF: m/z (%): 786 (100) [M⁺].

[0200] 本实施例6得到的热激发延迟荧光主体材料2,2',4' DPSTPO的紫外荧光光谱谱图、

磷光光谱如图11所示。

[0201] 本实施例6得到的热激发延迟荧光主体材料2,2',4' DPSTP0的热重分析谱图如图12所示,由图可知2,2',4' DPSTP0的裂解温度为392℃。

[0202] 本实施例6的热激发延迟荧光主体材料作为发光层(及空穴阻挡层)用于制备电致发光器件的方法与实施例1的方法相同,其区别仅在于发光层(及空穴阻挡层)的热激发延迟荧光主体材料不同,本实施例6所用的为2,2',4' DPSTP0。

[0203] 本实施例6电致发光器件的结构为:

[0204] ITO/MoO_x (10nm) /NPB (40nm) /mCP (15nm) /2,2',4DPSTP0:DMAC-DPS (20%) 50nm/2,2',4DPSTP0 (40nm) /Bphen (80nm) /LiF (10nm) /Al。

[0205] 本实施例6以热激发延迟荧光主体材料2,2',4DPSTP0制备的电致蓝光发光器件的电压-电流密度关系曲线如图45所示,由此图可知热激发延迟荧光主体材料2,2',4DPSTP0材料具有半导体特性,其阈值电压为3.6V。

[0206] 本实施例6以热激发延迟荧光主体材料2,2',4DPSTP0制备的电致蓝光发光器件的电压-亮度关系曲线如图46所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.5V。

[0207] 本实施例6以热激发延迟荧光主体材料制备的电致蓝光发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图47所示,由此图可知该器件亮度为1588cd·m⁻²时,电流效率达到最大值24cd·A⁻¹。

[0208] 本实施例6以热激发延迟荧光主体材料2,2',4DPSTP0制备的电致蓝光发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图48所示,由此图可知该器件在亮度为31.66cd·m⁻²时,功率效率达到最大值21.8lm·W⁻¹。

[0209] 本实施例6以热激发延迟荧光主体材料2,2',4DPSTP0制备的电致蓝光发光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图49所示,由此图可知该器件在亮度为1167mA·cm⁻²时,获得最大外量子效率11.3%。

[0210] 本实施例6以热激发延迟荧光主体材料2,2',4DPSTP0制备的电致蓝光发光器件的电致发光光谱图如图50所示,由此图可知该器件的电致发光峰在471nm处。

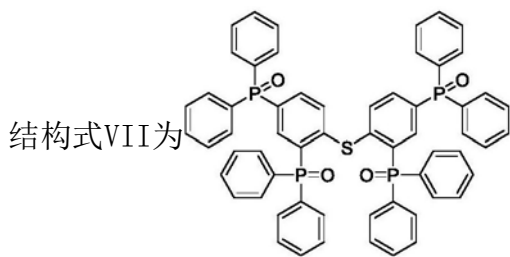
[0211] 实施例7

[0212] 将1mmol的2,2'-二二苯膦氧基-4,4'-二溴代二苯基硫醚、2mmol的二苯基膦、3mmol的无水乙酸钠,0.002mmol的醋酸钡和10ml的干燥好的DMF混合,反应10小时后倒入冰水中,萃取得到有机层,有机层干燥;

[0213] 有机层干燥后加入1ml H₂O₂氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到二苯基膦氧基硫醚(2,2',4,4' DPSQP0)。

[0214] 其中,本实施例7所述的二苯基膦与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为2:1,无水乙酸钠与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为2:1,醋酸钡与溴代二苯基膦氧基硫醚物质的量比为0.002:1;

[0215] 本实施例7得到热激发延迟荧光二苯硫醚芳香膦氧主体材料为2,2',4,4' DPSQP0,



[0216] 采用核磁共振仪检测本试验制备的热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0其核磁共振氢谱的数据为:

[0217] $^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3 , 400MHz): $\delta = 7.698-7.650$ (m, 2H), $7.526-7.468$ (m, 21H), $7.431-7.347$ (m, 14H), $7.343-7.272$ (m, 8H), $7.085-7.052$ ppm (m, 2H); LDI-TOF: m/z (%): 986 (100) [M^+]. 本实施例7得到热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0的紫外荧光光谱谱图、磷光光谱如图13所示。

[0218] 本实施例7得到热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0的热重分析谱图如图14所示,由图可知2,2',4,4' DPSQP0的裂解温度为427℃。

[0219] 本实施例7得到的热激发延迟荧光主体材料作为发光层(及空穴阻挡层)用于制备电致发光器件的方法与实施例1相同,其区别仅在于发光层(及空穴阻挡层)的热激发延迟荧光主体材料,本实施例7所用的为2,2',4,4' DPSQP0。

[0220] 本实施例7电致发光器件的结构为:

[0221] ITO/MoO_x (10nm) /NPB (40nm) /mCP (15nm) /2,2',4,4' DPSQP0:DMAC-DPS (20%) 50nm/2,2',4,4' DPSQP0 (40nm) /Bphen (80nm) /LiF (10nm) /Al。

[0222] 本实施例7以多功能化修饰的2,2',4,4' DPSQP0制备的电致蓝光发光器件的电压-电流密度关系曲线如图51所示,由此图可知2,2',4,4' DPSQP0材料具有半导体特性,其阈值电压为3.6V。

[0223] 本实施例7以热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0制备的电致蓝光发光器件的电压-亮度关系曲线如图52所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.5V。

[0224] 本实施例7以热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0制备的电致蓝光发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图53所示,由此图可知该器件在亮度为 $20.3\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,电流效率达到最大值 $31.4\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0225] 本实施例7以热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0制备的电致蓝光发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图54所示,由此图可知该器件在在亮度为 $24.9\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,功率效率达到最大值 $21.9\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0226] 本实施例7以热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0制备的电致蓝光发光器件的亮度-外量子效率关系曲线如图55所示,由此图可知该器件在亮度为 $24.8\text{cd} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,获得最大外量子效率14.1%。

[0227] 本实施例7以热激发延迟荧光主体材料2,2',4,4' DPSQP0制备的电致蓝光发光器件的电致发光光谱图如图56所示,由此图可知该器件的电致发光峰在465nm处。

[0228] 本发明提供的以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料制备的电致蓝光器件将电致蓝光器件的启亮电压降低到3.5V,具有良好的热力学稳定性,裂解温度为317℃-427℃,本发明制备的热激发延迟荧光主体材料可以实现超低压驱动的高效热激发延迟

荧光蓝光器件,其电流效率达到最大值 $32\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,功率效率达到最大值 $22\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。与本发明人之前所授权的专利CN104876959A的研究内容相比,本发明所提供的以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料在应用到电致发光器件时,使得器件的发光效率和亮度大大提高,这可能是因为硫醚的给电子能力更高以及其打断共轭的能力更强。在制备方法上,本发明与之前专利也存在不同,这是本发明人在大量研究和探索的基础上得到的。

[0229] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。

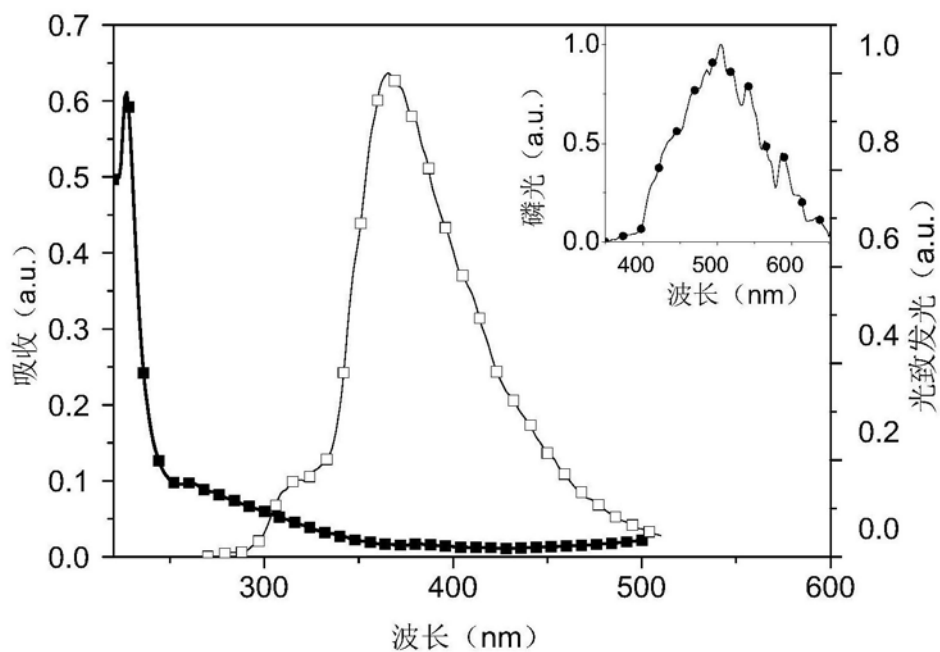


图1

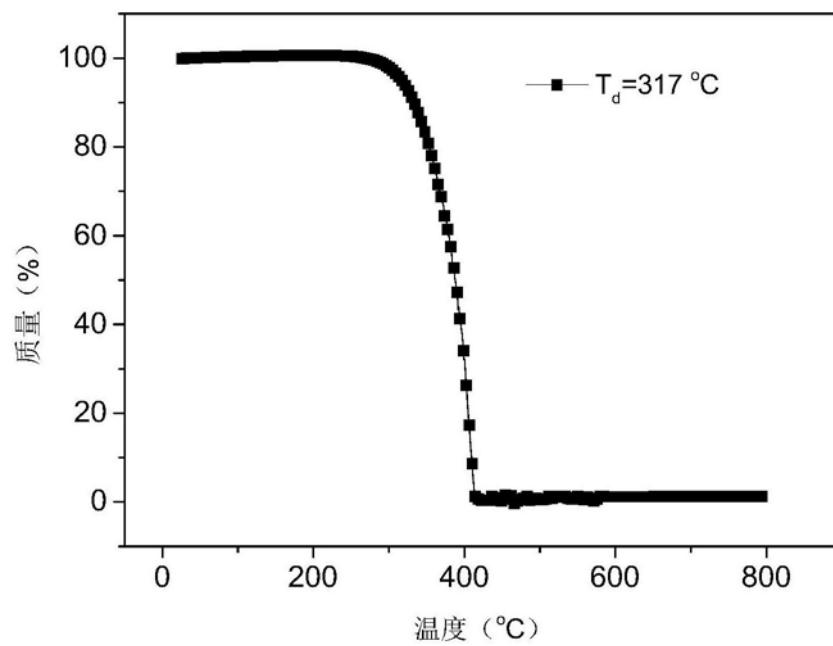


图2

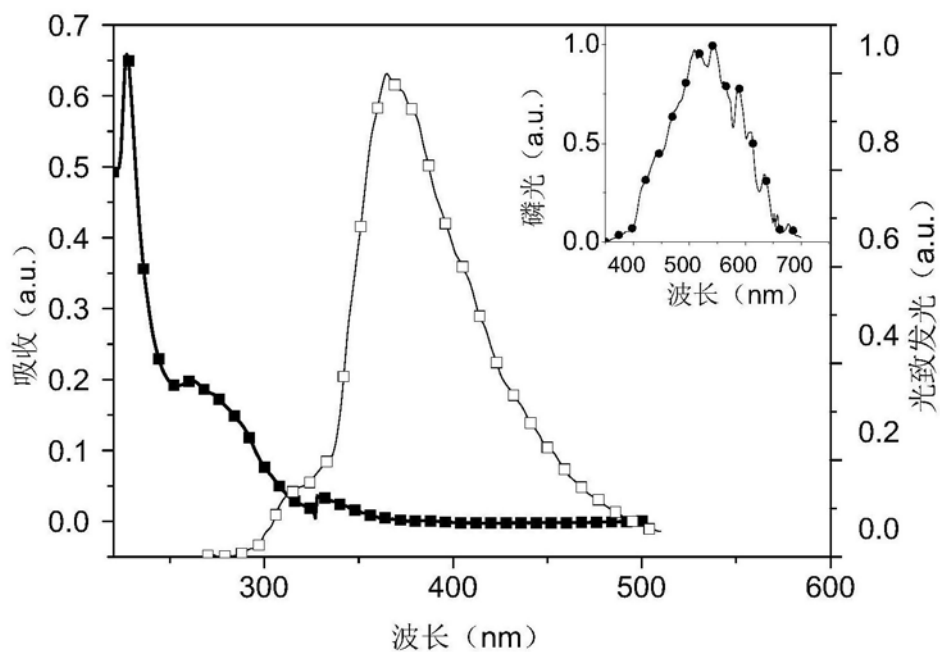


图3

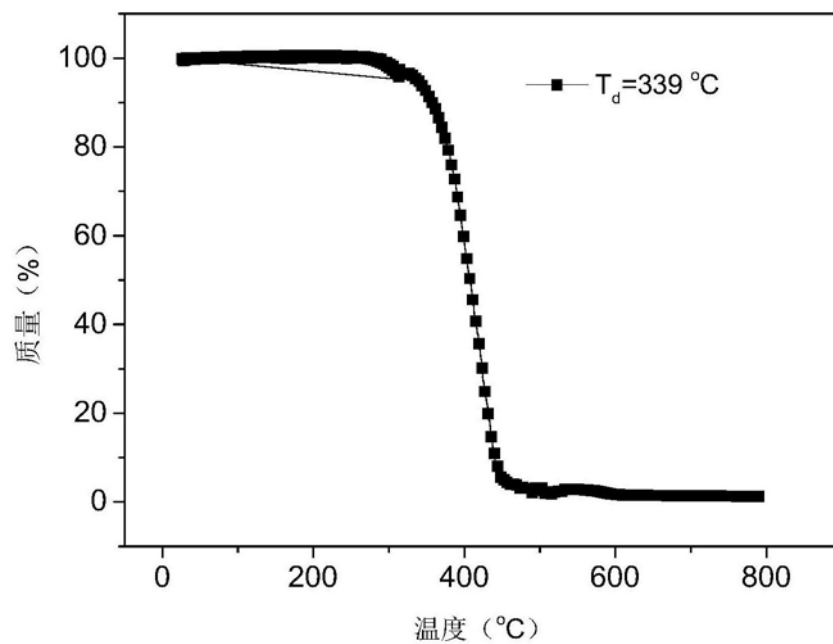


图4

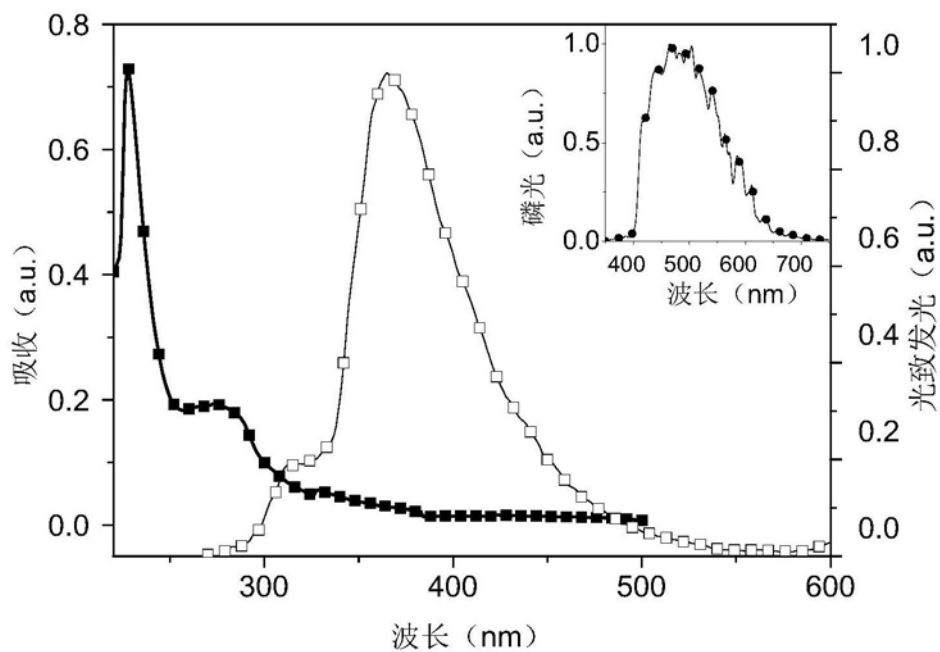


图5

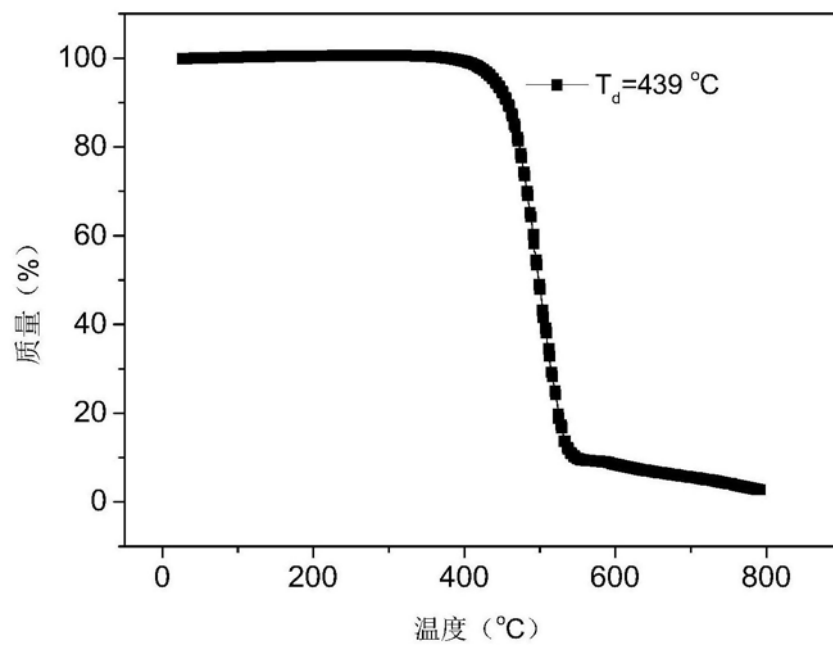


图6

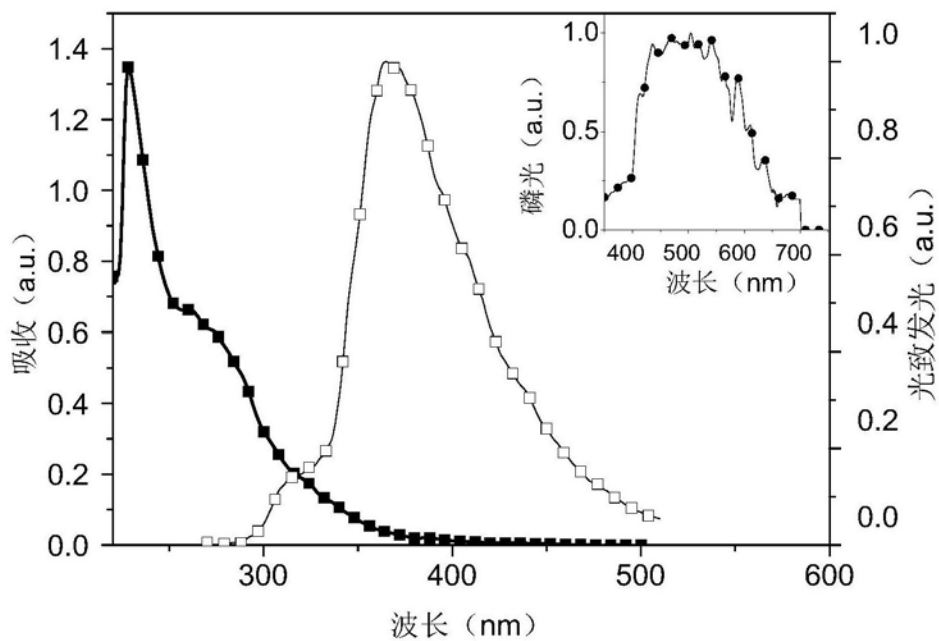


图7

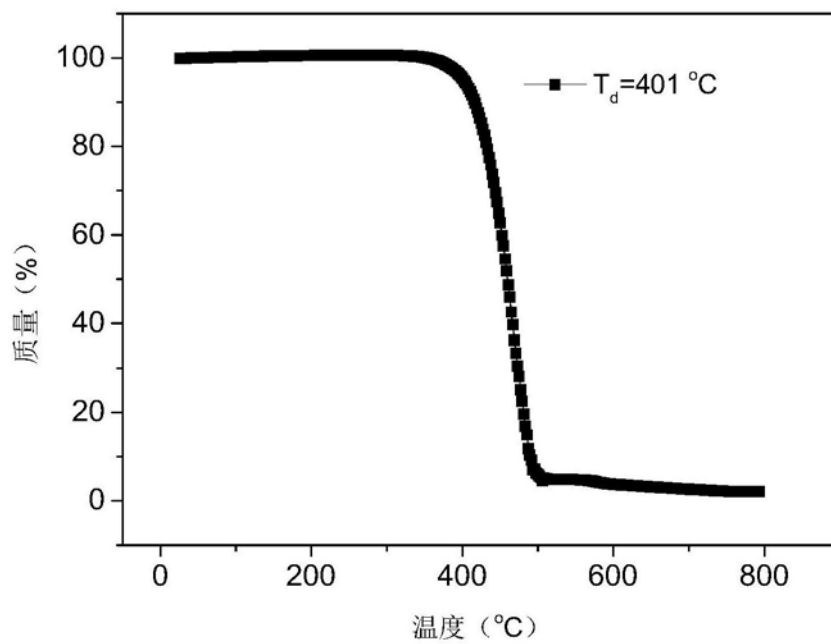


图8

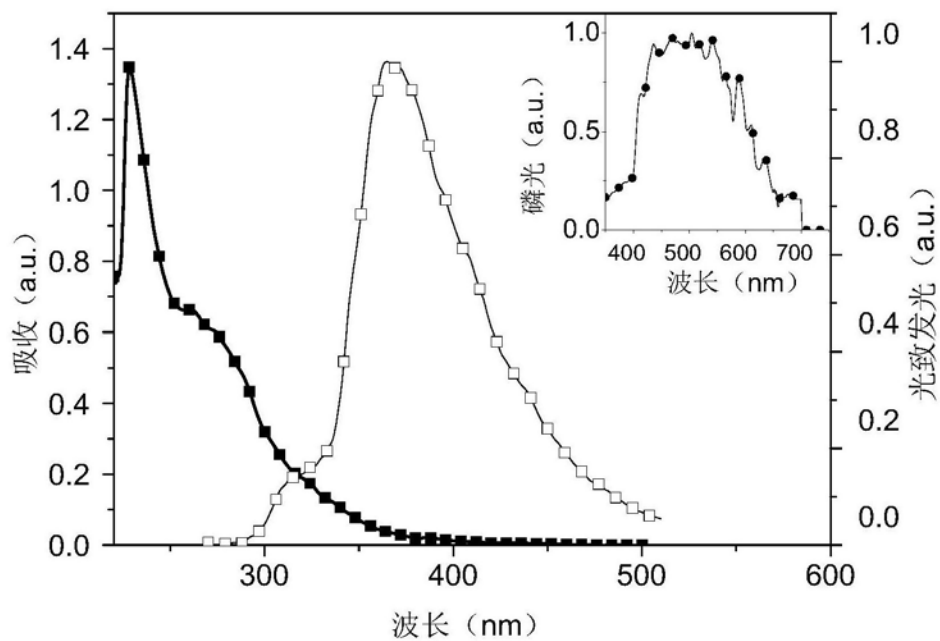


图9

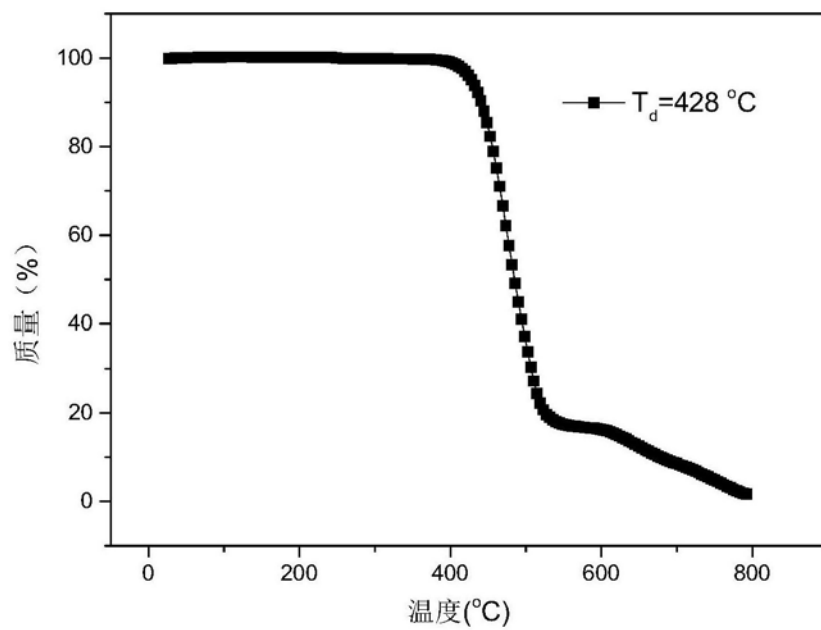


图10

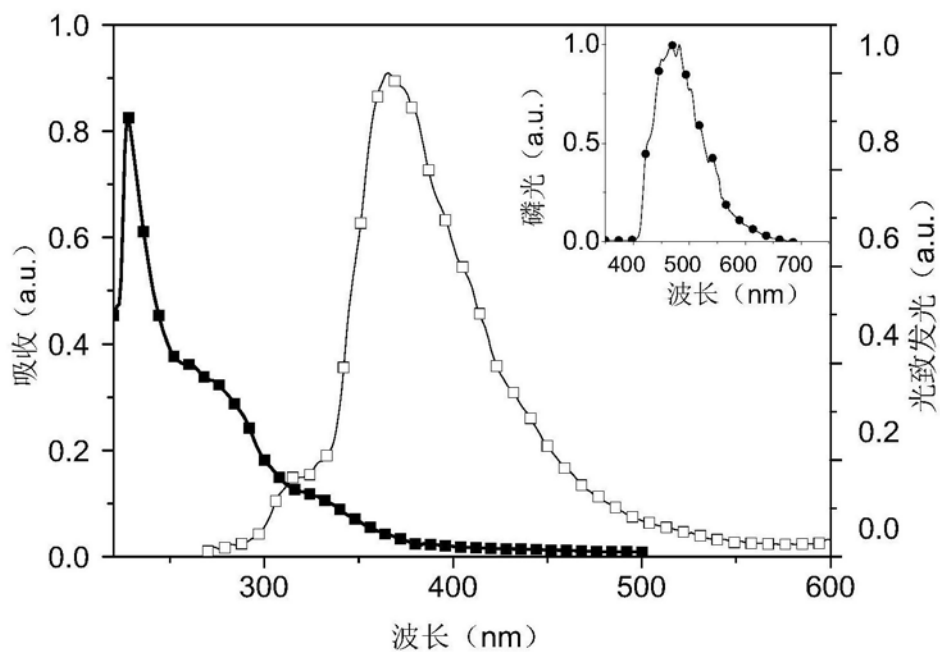


图11

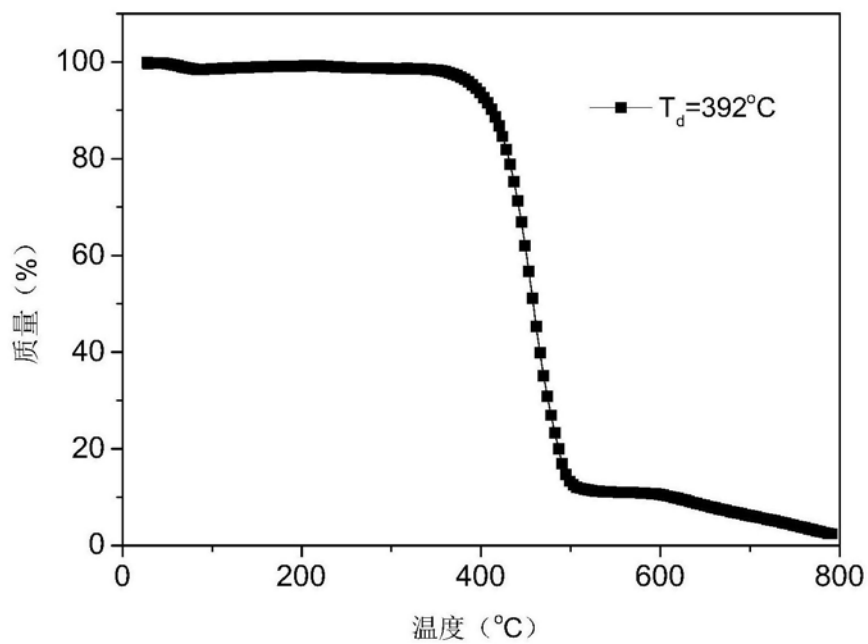


图12

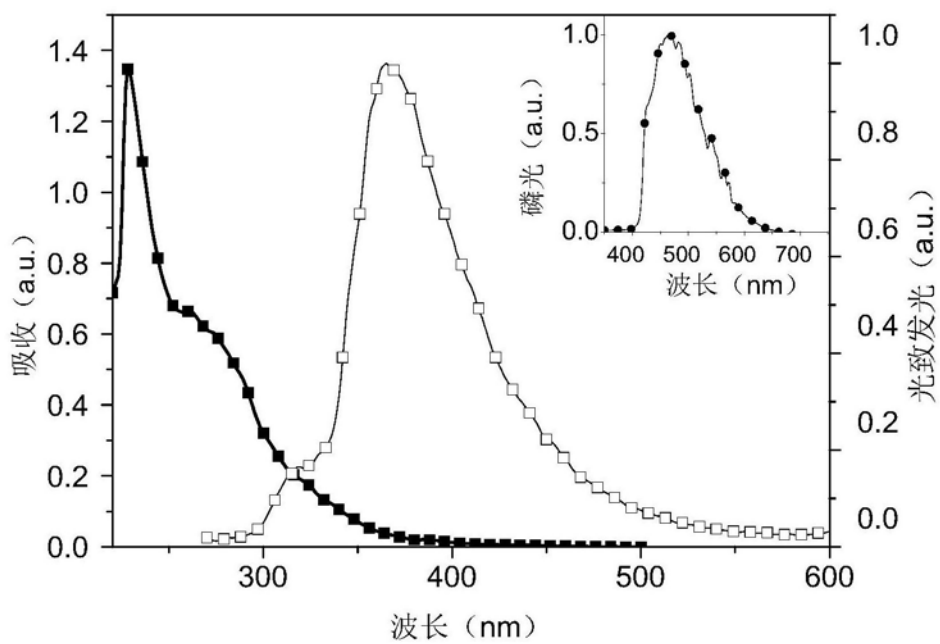


图13

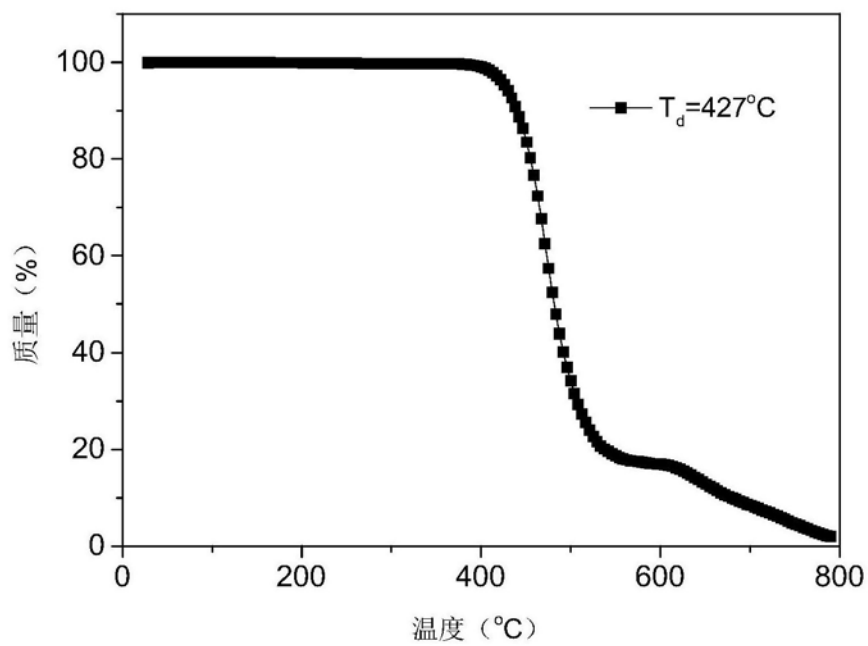


图14

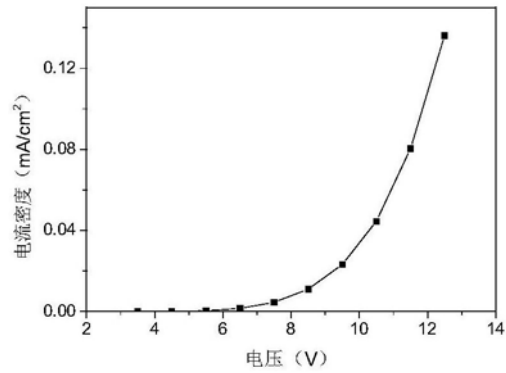


图15

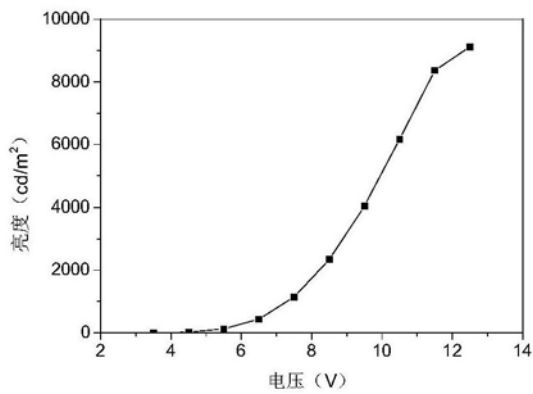


图16

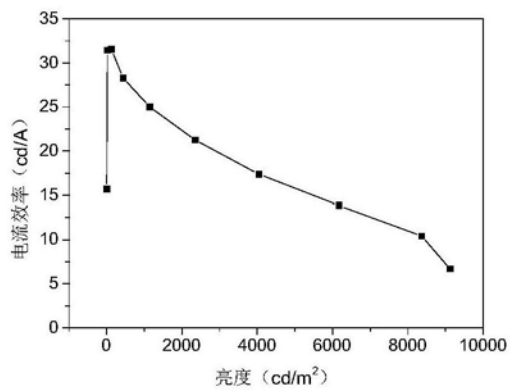


图17

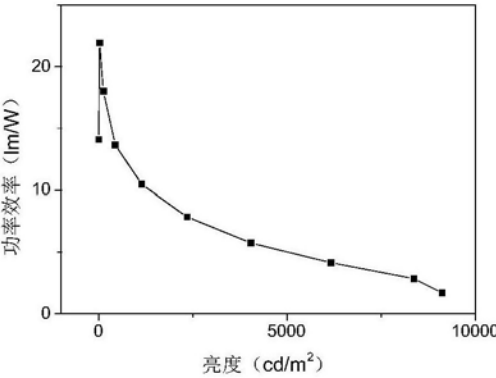


图18

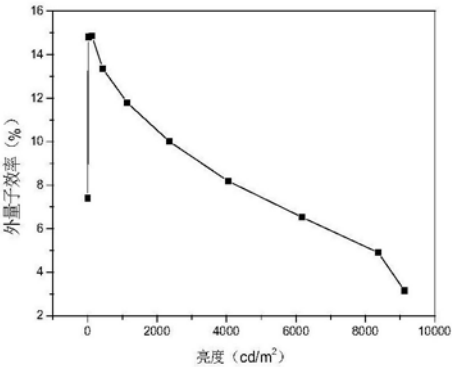


图19

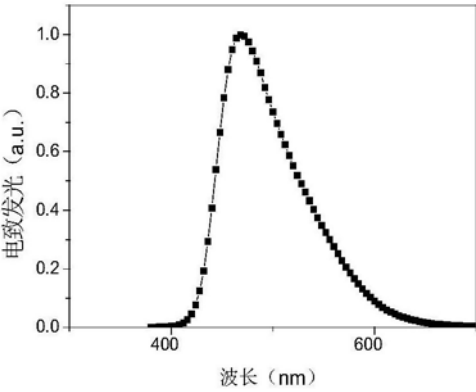


图20

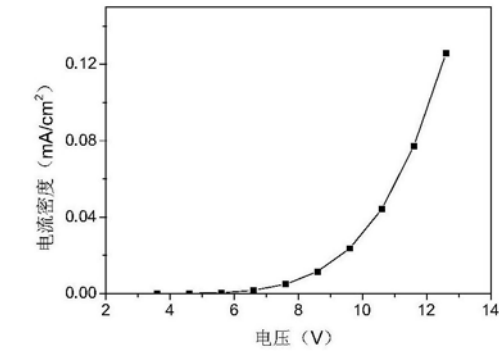


图21

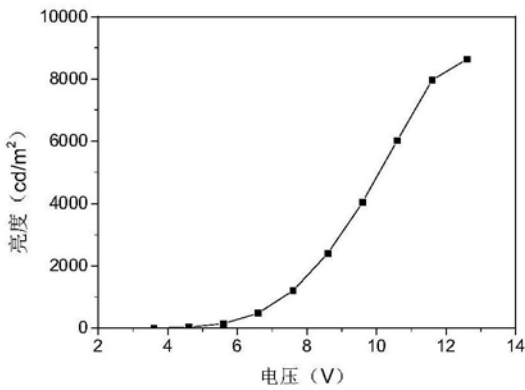


图22

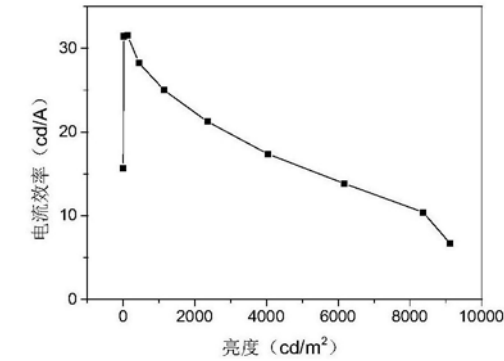


图23

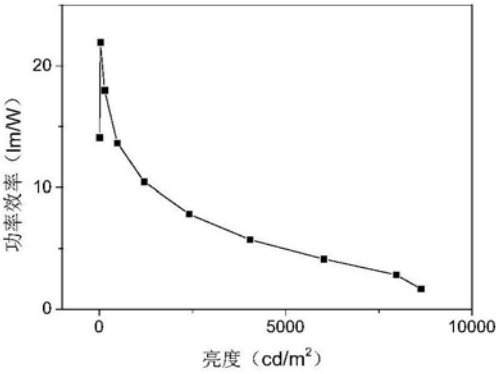


图24

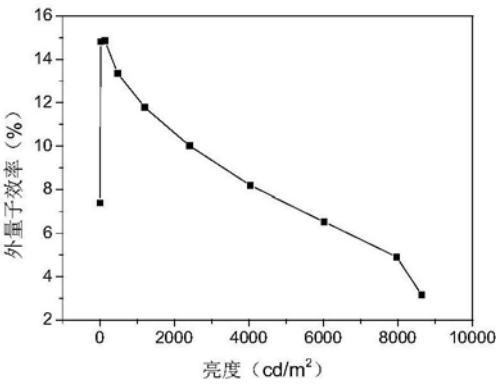


图25

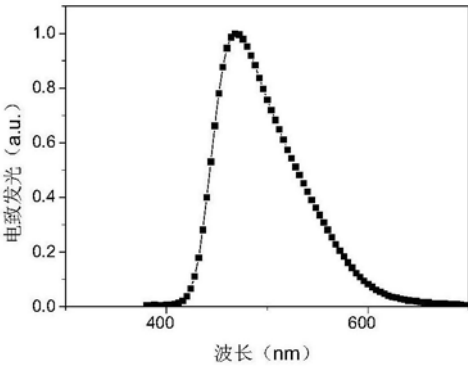


图26

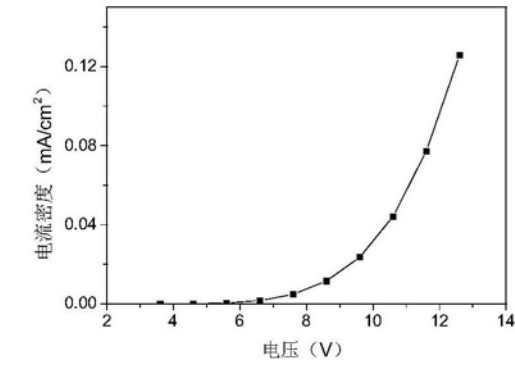


图27

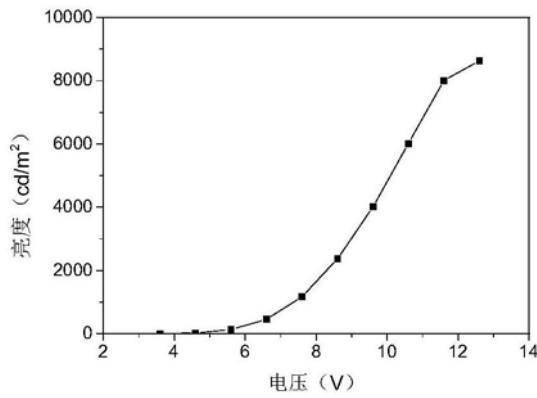


图28

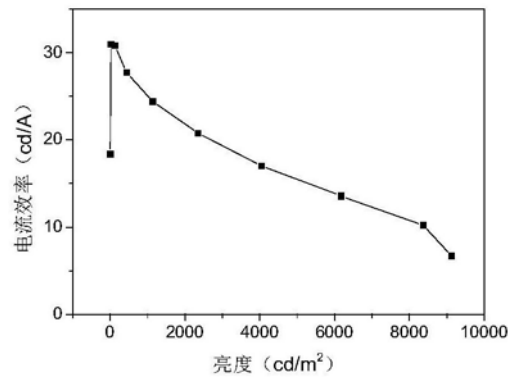


图29

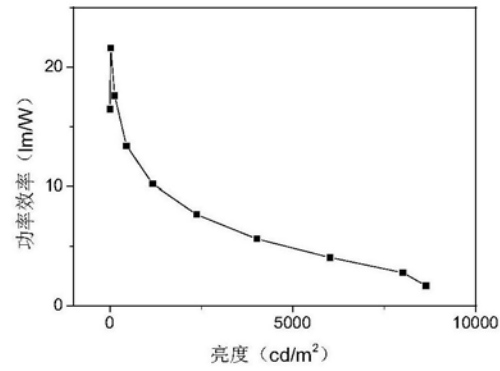


图30

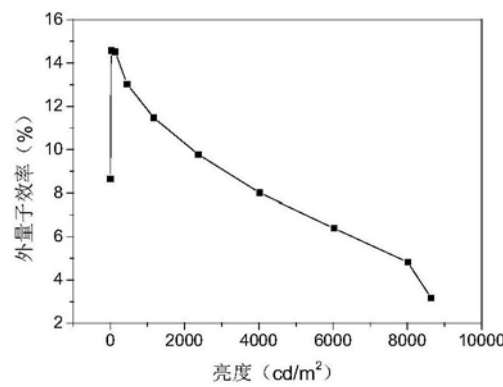


图31

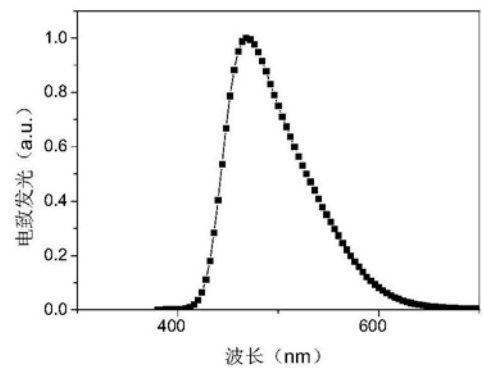


图32

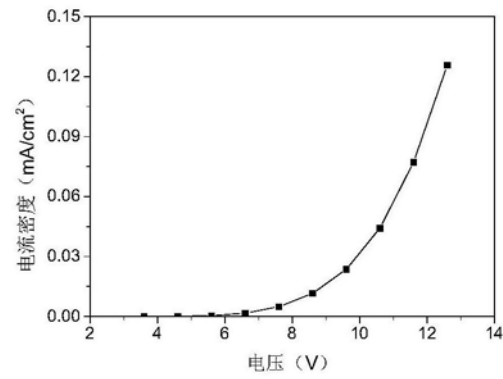


图33

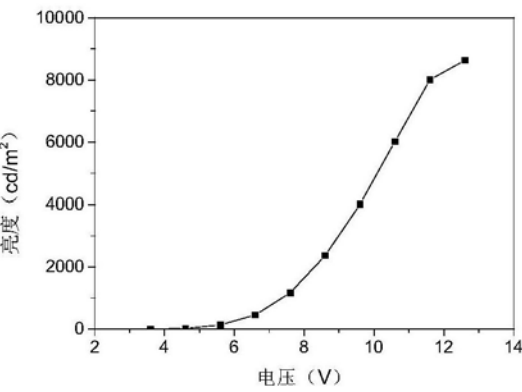


图34

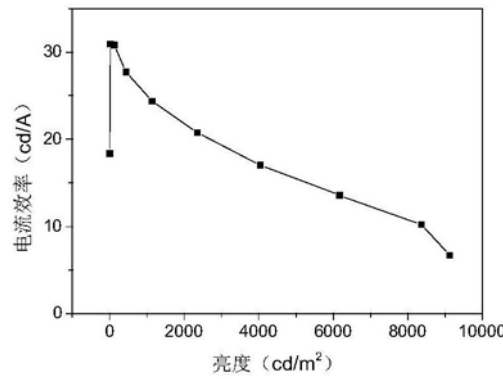


图35

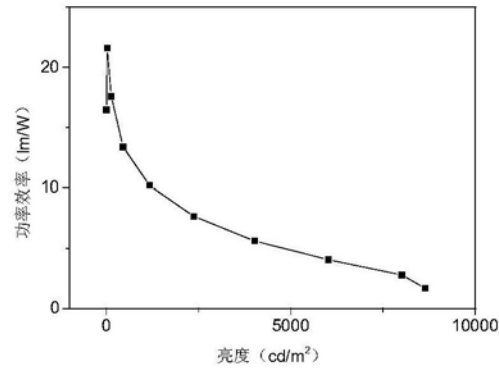


图36

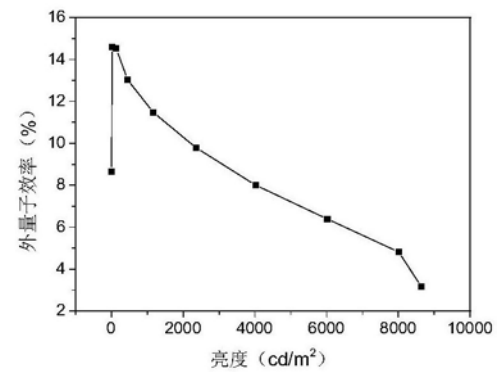


图37

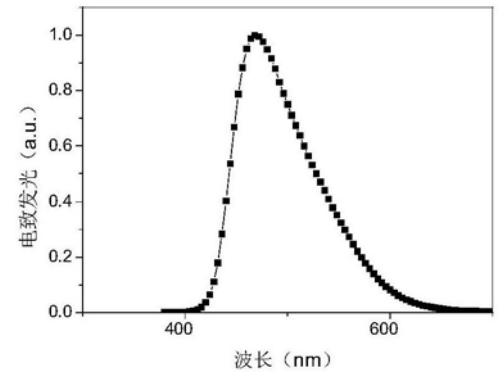


图38

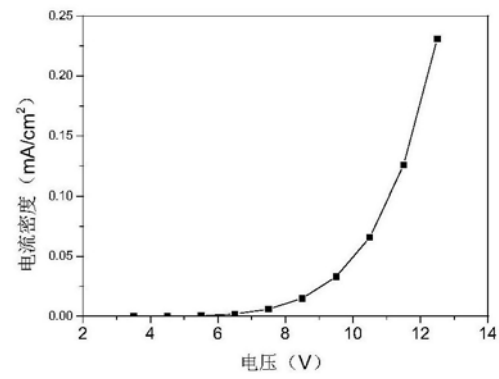


图39

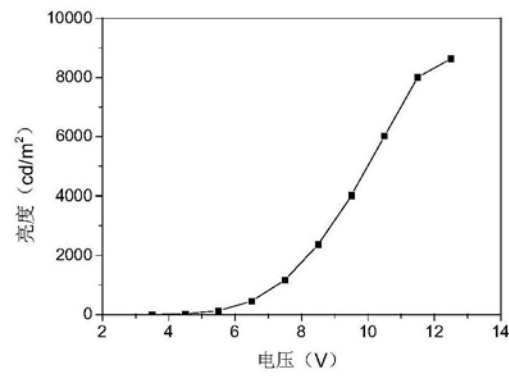


图40

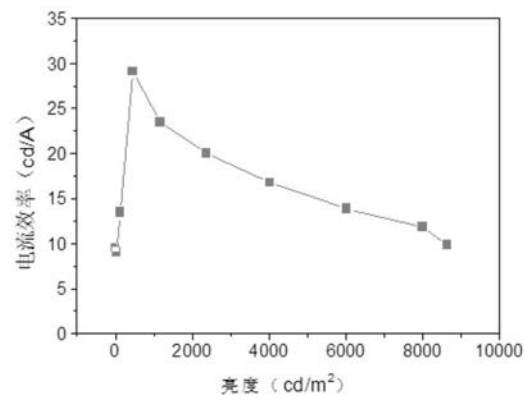


图41

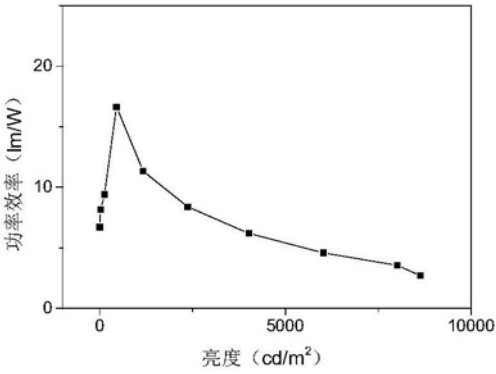


图42

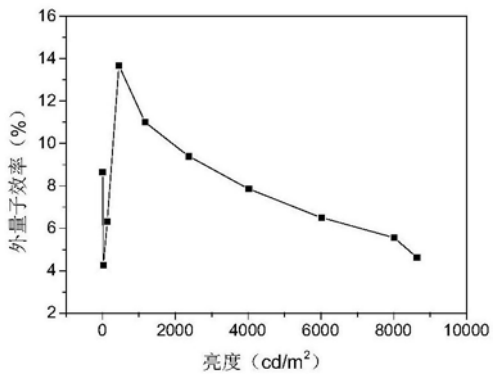


图43

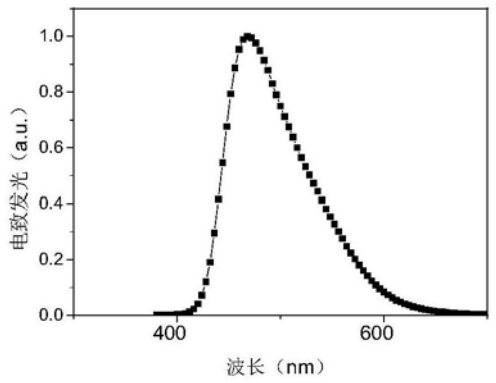


图44

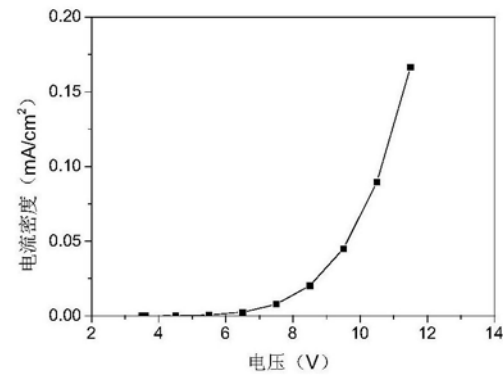


图45

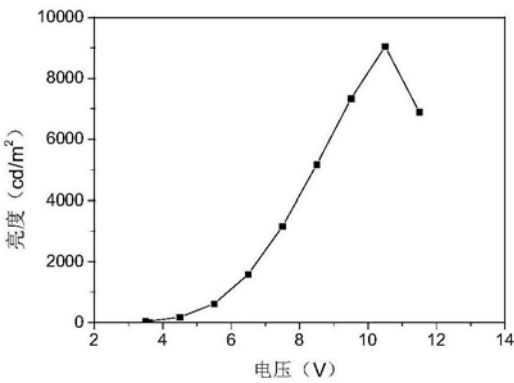


图46

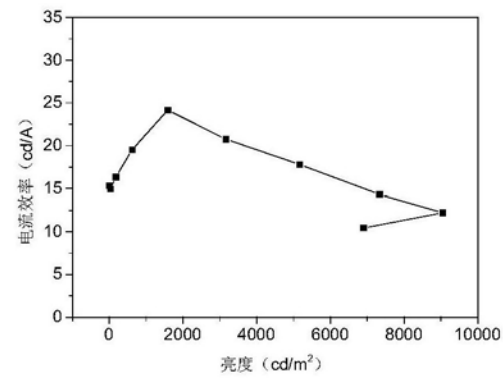


图47

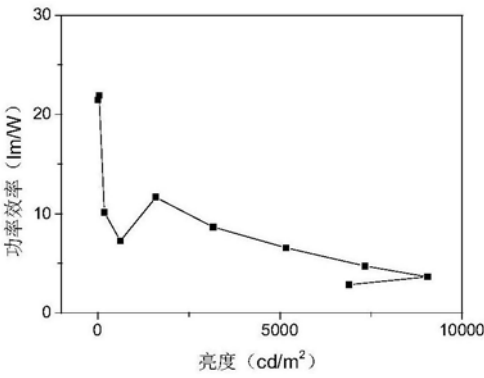


图48

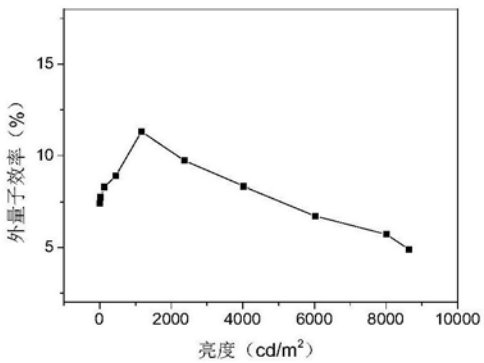


图49

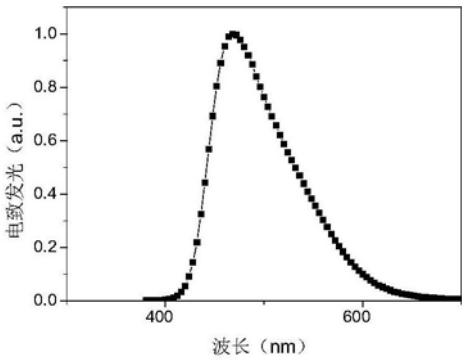


图50

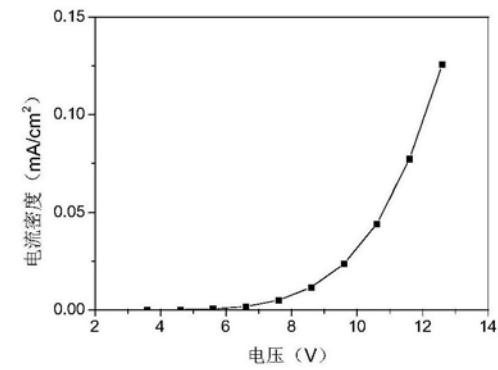


图51

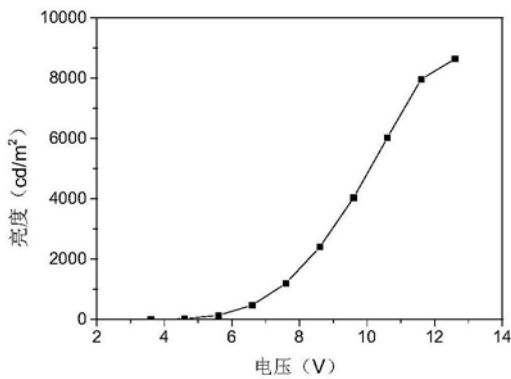


图52

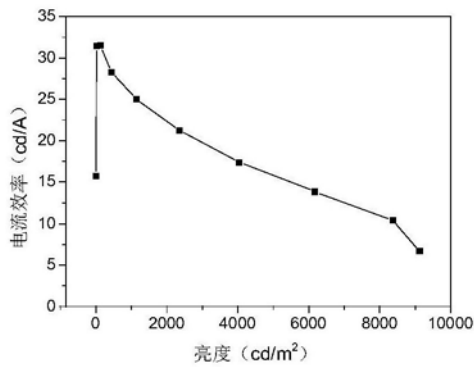


图53

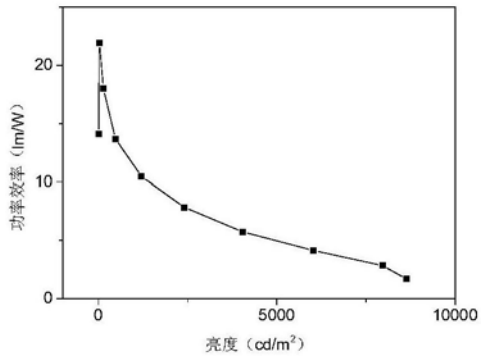


图54

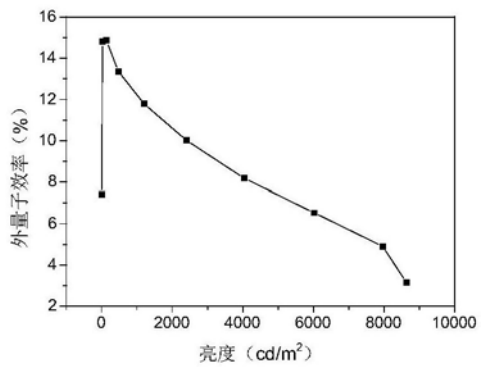


图55

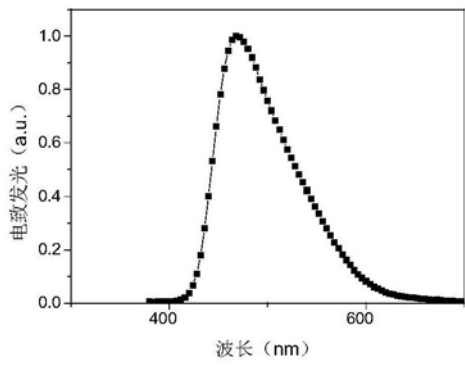


图56

专利名称(译)	以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料及其制备和应用		
公开(公告)号	CN109054810A	公开(公告)日	2018-12-21
申请号	CN201811031947.3	申请日	2018-09-05
[标]申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
[标]发明人	许辉 张静 刘转转 寇全会		
发明人	许辉 张静 刘转转 寇全会		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/53 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07F9/5325 C09K2211/1014 H01L51/005 H01L51/5012		
代理人(译)	刘冬梅 路永斌		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种以二苯基硫醚为母体的热激发延迟荧光主体材料及其制备和应用，所述热激发延迟荧光主体材料以二苯基硫醚为母体，用不同数量的二苯基磷氧基修饰二苯基硫醚而得；本发明的主体材料可以有效的抑制分子与分子间的相互作用，从而抑制猝灭效应。本发明材料作为发光层和激子阻挡层用于制备热激发延迟荧光电致发光器件。

