



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110079304 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201910437344.1

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 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 471/10(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

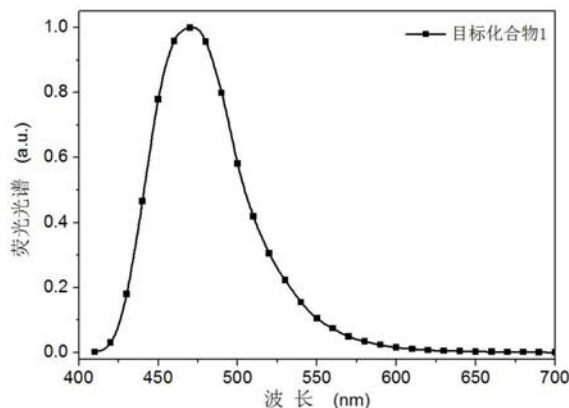
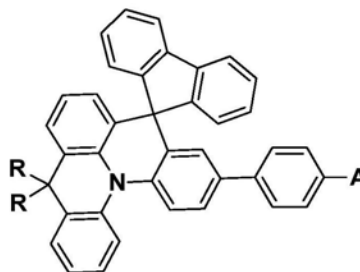
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

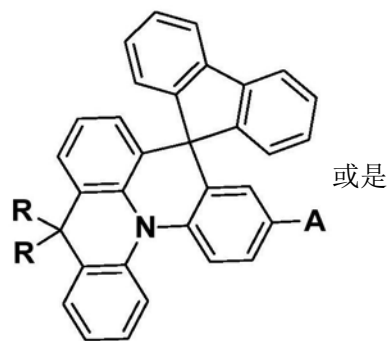
一种热活化延迟荧光化合物、其制备方法及其应用

(57)摘要

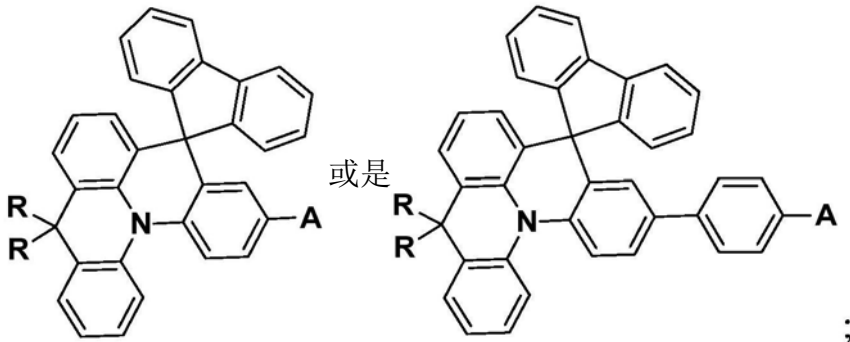
本发明提供了一种热活化延迟荧光化合物,其采用新型的给体和受体之间的结构,保证了其化合物分子的热力学稳定和电学稳定,从而使得基于本发明涉及的新TADF化合物分子结构的电致发光器件的寿命增长。其包括给体单元D和受体单元A,其中所述给体单元D和受体单元A结合为D-A结构或是D-A-D结构;其中所述给体单元D采用的分子结构通式为以下两种中的一种:



CN 110079304 A



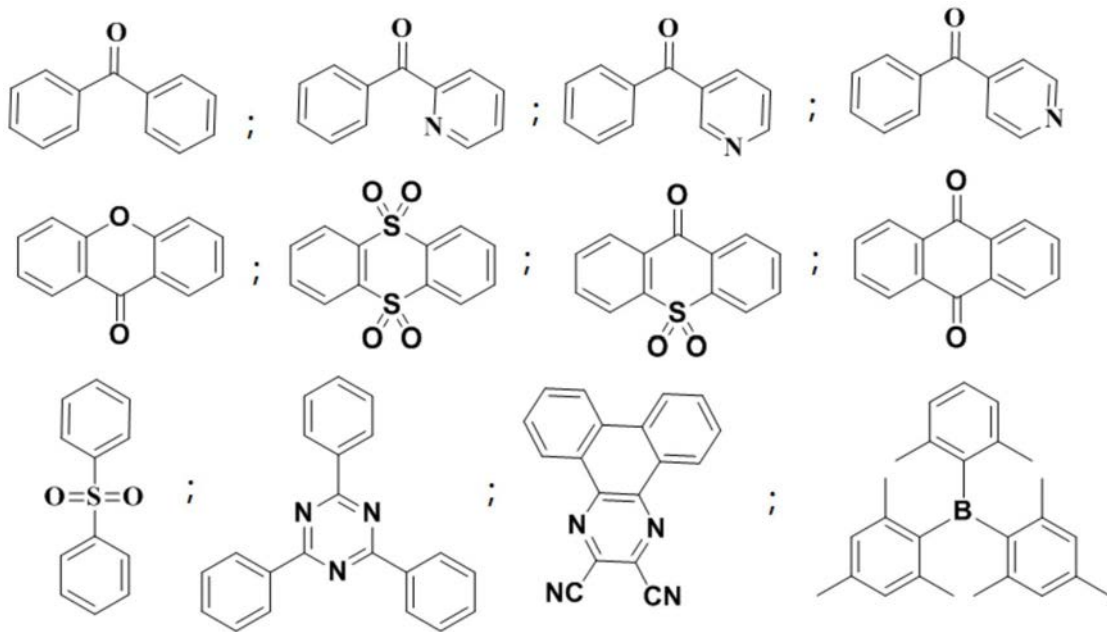
1. 一种热活化延迟荧光化合物,包括给体单元D和受体单元A,其中所述给体单元D和受体单元A结合为D-A结构或是D-A-D结构;其特征在于,其中所述给体单元D采用的分子结构通式为以下两种中的一种:



其中上述通式中的R为一种基团连接形成的环状化合物,式中的A为与所述给体单元连接的受体单元。

2. 根据权利要求1所述的热活化延迟荧光化合物;其特征在于,其中所述R包括C6-C50芳香基、取代C6-C50芳香族烃基、C6-C50杂芳香基或是C1-C20烷基中的一种。

3. 根据权利要求1所述的热活化延迟荧光化合物;其特征在于,其中所述受体单元A采用的分子结构通式为下式中的一种:



4. 一种制备根据权利要求1所述的热活化延迟荧光化合物的制备方法;其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1、将采用预定分子结构通式的给体单元材料和受体单元材料溶于溶剂中形成混合溶液;

步骤S2、所述混合溶液在70~95℃温度范围内进行回流反应20~30h;

步骤S3、反应结束后冷却到15~40℃温度范围,对所述反应液进行萃取、水洗、干燥、过滤和旋干处理得到剩余物质;以及

步骤S4、对所述剩余物质使用200-300目的硅胶进行柱层析,进而得到根据权利要求1

所述的热活化延迟荧光化合物。

5. 根据权利要求4所述的制备方法;其特征在于,其中在所述步骤S1中,还包括对所述混合溶液用氩气进行抽换气处理。

6. 根据权利要求4所述的制备方法;其特征在于,其中在所述步骤S1中,所述溶剂包括甲苯和碳酸钾水溶液。

7. 根据权利要求4所述的制备方法;其特征在于,其中在所述步骤S2中,所述混合溶液中还加有催化剂四三苯基磷钨。

8. 根据权利要求4所述的制备方法;其特征在于,其中在所述步骤S3中,所述萃取处理使用的萃取剂为DCM萃取剂。

9. 根据权利要求4所述的制备方法;其特征在于,其中在所述步骤S4中,所述柱层析处理中使用的淋洗液为石油醚和DCM的混合液。

10. 一种电致发光器件,包括衬底层、空穴传输和注入层、发光层、电子传输层以及阴极层;其特征在于,其中所述发光层采用的材料包括根据权利要求1所述的热活化延迟荧光化合物。

一种热活化延迟荧光化合物、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及OLED显示面板中的功能层涉及使用的材料领域,特别是,其中的发光层涉及使用的热活化延迟荧光(TADF)化合物材料。

背景技术

[0002] 已知,有机发光二极管(organic lighting-emitting diodes,OLEDs)由于具有主动发光、可视角度大、响应速度快、温度适应范围宽、驱动电压低、功耗小、亮度大、生产工艺简单、轻薄、且可以柔性显示等优点,使其表现出巨大的应用前景,吸引了科研工作者和公司的关注。

[0003] 目前,业界的三星、LG已经实现将OLEDs应用在手机屏幕上。进一步的,在OLED显示面板中,其发光层采用材料的优劣对OLED显示面板能否实现产业化起到决定性的作用。具体来讲,OLED显示面板发光层材料通常由主体和客体发光材料组成,其中发光材料的发光效率和寿命是发光材料好坏的两个重要指标。

[0004] 早期的OLED发光材料一般为传统荧光材料,其中的单重态和三重态的激子比例为1:3,由于其只能利用单重态激子发光,因此,采用传统荧光材料的OLED显示面板理论内量子发光效率仅为25%。

[0005] 对此,业界在发光材料中引入了重金属配合磷光材料,通过引入材料中的重原子的自旋轨道耦合效应,使得其能够实现单重态激子和三重态激子的100%利用率,并且现已用在红光和绿光OLED显示面板上。

[0006] 但是,这些配合使用的重金属一般是Ir、Pt、Os等重金属,这些重金属也是贵金属,不仅成本高,而且毒性较大。此外,高效、长寿命的磷光金属配合物材料的量产使用仍旧对业界存在极大的挑战。

[0007] 2012年,Adachi等人提出了“热活化延迟荧光”(TADF)机理的纯有机发光分子化合物,通过合理的D-A结构分子设计,使得化合物分子具有较小的最低单重态和三重能级差(ΔE_{ST}),这样三重态激子可以通过反系间窜越(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、三重态激子,可以实现激子的100%的利用率,同时还不需要重金属的参与。

[0008] TADF染料化合物材料尽管已经获得可以媲美磷光材料、甚至超过磷光材料的效率,并且在蓝光方面也表现出优异的性能。但是由于TADF化合物的分子存在扭曲特性,这就使得基于TADF化合物的电致发光器件的寿命较短。

[0009] 因此,确有必要来研发一种新型的热活化延迟荧光化合物,来克服现有技术中的缺陷。

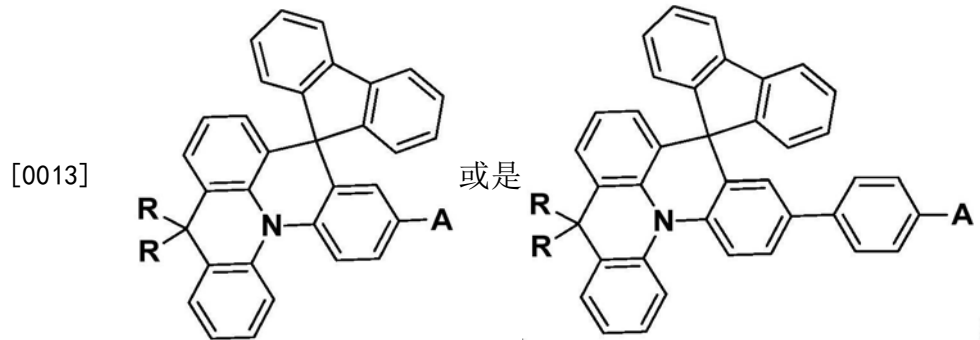
发明内容

[0010] 本发明的一个方面是提供一种热活化延迟荧光化合物,其采用新型的给体和受体之间的结构,不仅保证了本发明涉及的TADF化合物分子中的HOMO和LUMO有效的分离,实现

小的 ΔEST ; 同时还能保证分子的热力学稳定和电学稳定, 从而使得基于本发明涉及的新 TADF 化合物分子结构的电致发光器件的寿命增长。

[0011] 本发明采用的技术方案如下:

[0012] 一种热活化延迟荧光化合物, 其包括给体单元 D 和受体单元 A, 其中所述给体单元 D 和受体单元 A 结合为 D-A 结构或是 D-A-D 结构; 其中所述给体单元 D 采用的分子结构通式为以下两种中的一种:

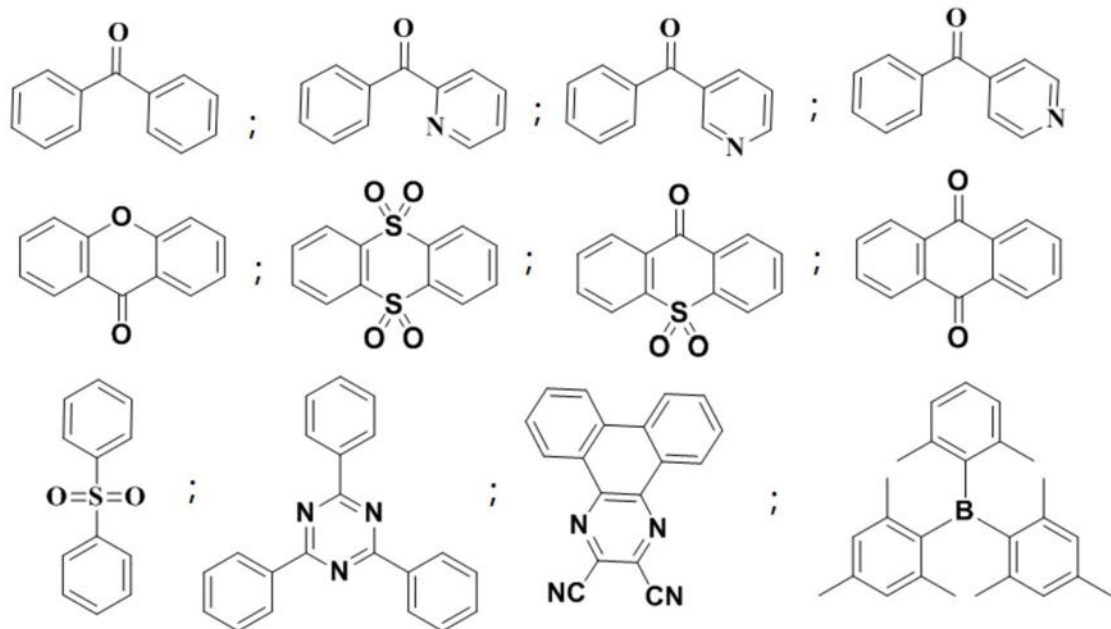


[0014] 其中上述通式中的 R 为一种基团连接形成的环状化合物, 式中的 A 为与所述给体单元连接的受体单元。

[0015] 进一步的, 在不同实施方式中, 其中所述 R 包括 C6-C50 芳香基、取代 C6-C50 芳香族烃基、C6-C50 杂芳香基或是 C1-C20 烷基中的一种。

[0016] 进一步的, 在不同实施方式中, 其中所述受体单元 A 采用的分子结构通式为下式中的一种:

[0017]



[0018] 进一步的, 本发明的又一方面提供一种本发明涉及的所述热活化延迟荧光化合物的制备方法, 包括以下步骤:

[0019] 步骤 S1、将采用预定分子结构通式的给体单元材料和受体单元材料溶于溶剂中形成混合溶液;

- [0020] 步骤S2、所述混合溶液在70~95℃温度范围内进行回流反应20~30h;
- [0021] 步骤S3、反应结束后冷却到15~40℃温度范围,对所述反应液进行萃取、水洗、干燥、过滤和旋干处理得到剩余物质;以及
- [0022] 步骤S4、对所述剩余物质使用200-300目的硅胶进行柱层析,进而得到本发明涉及的所述热活化延迟荧光化合物。
- [0023] 进一步的,在不同实施方式中,其中在所述步骤S1中,还包括对所述混合溶液用氩气进行抽换气处理。
- [0024] 进一步的,在不同实施方式中,其中在所述步骤S1中,所述溶剂包括甲苯和碳酸钾水溶液。
- [0025] 进一步的,在不同实施方式中,其中在所述步骤S2中,所述混合溶液中还加有催化剂四三苯基磷钼。
- [0026] 进一步的,在不同实施方式中,其中在所述步骤S3中,所述萃取处理使用的萃取剂为DCM(二氯甲烷)萃取剂。
- [0027] 进一步的,在不同实施方式中,其中在所述步骤S4中,所述柱层析处理中使用的淋洗液为石油醚和DCM的混合液。
- [0028] 进一步的,在不同实施方式中,其中在所述步骤S4中,所述石油醚和DCM的体积比为(4~6):1。
- [0029] 进一步的,本发明的又一方面提供一种本发明涉及的所述热活化延迟荧光化合物的应用,其为用于构成设置在一种OLED显示面板的发光层。
- [0030] 相对于现有技术,本发明的有益效果是:本发明涉及的一种热活化延迟荧光化合物,其采用巧妙的分子设计,通过螺茛结构将吡啶给体单元和亚苯基 π 桥进行连接,得到新的TADF给体,然后再和受体单元形成D-A或D-A-D结构,从而合成了一系列以螺[茛-9,5'-喹啉并[3,2,1-de]吡啶]作为给体的TADF分子。
- [0031] 进一步的,这类分子不仅保证了合成后的新TADF化合物分子的HOMO和LUMO有效的分离,实现小的 ΔE_{ST} ;同时还保证了所述TADF化合物分子的热力学稳定和电学稳定,进而使得基于新TADF化合物材料构成的电致发光器件的寿命增长。

附图说明

[0032] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0033] 图1为本发明的一个具体实施方式涉及的一种热活化延迟荧光化合物,其荧光发射光谱图;

[0034] 图2为本发明涉及的一种所述热活化延迟荧光化合物,其应用到OLED显示面板中涉及的电致发光器件的结构示意图。

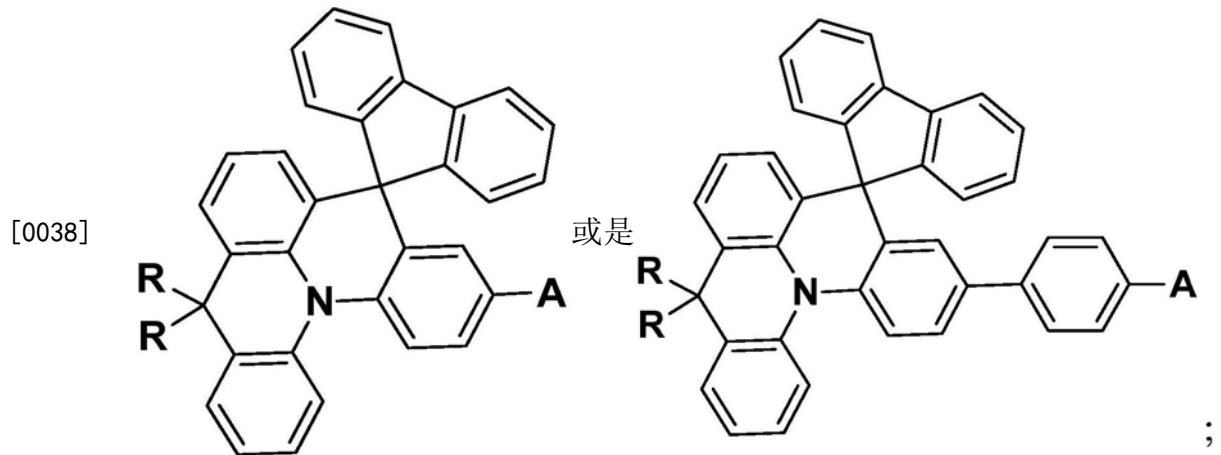
具体实施方式

[0035] 以下将结合附图和实施例,对本发明涉及的一种热活化延迟荧光(TADF)化合物、

其制备方法及其应用的技术方案作进一步的详细描述。

[0036] 本发明的一个方面是提供一种热活化延迟荧光化合物,其包括给体单元D和受体单元A,其中所述给体单元D和受体单元A结合为D-A结构或是D-A-D结构。

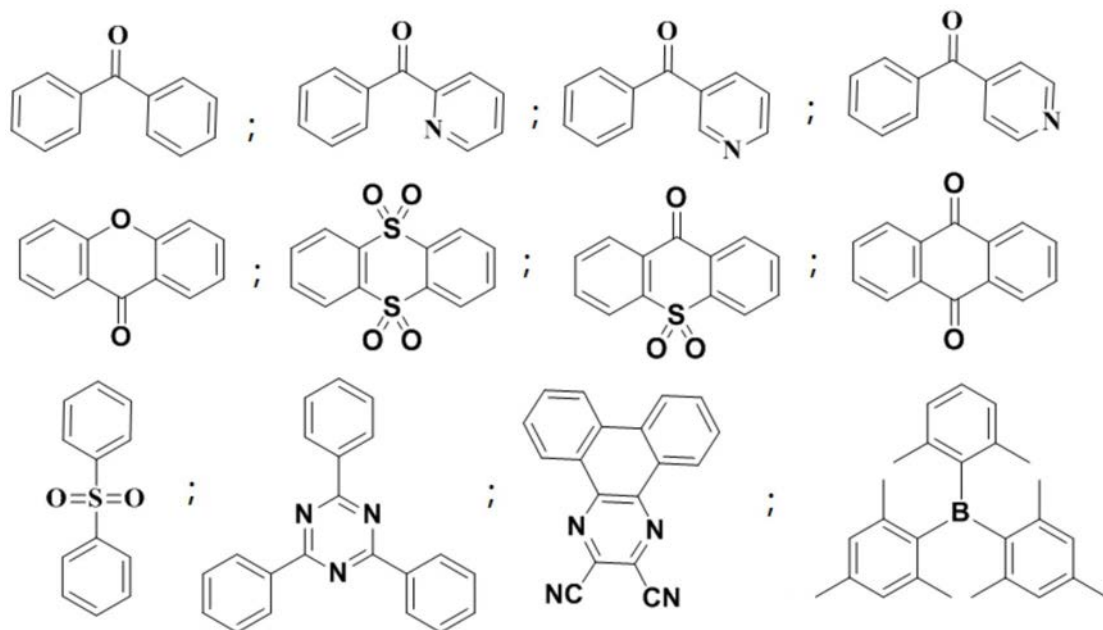
[0037] 其中所述给体单元D采用的分子结构通式为以下两种中的一种:



[0039] 其中式中的R为一种基团连接形成的环状化合物,式中的A为与所述给体单元D连接的受体单元。

[0040] 进一步的,其中所述R包括C6-C50芳香基、取代C6-C50芳香族烃基、C6-C50杂芳香基、C1-C20烷基或是通过其他基团连接形成环状化合物中的一种。其中所述受体单元A采用的分子结构通式为下式中的一种:

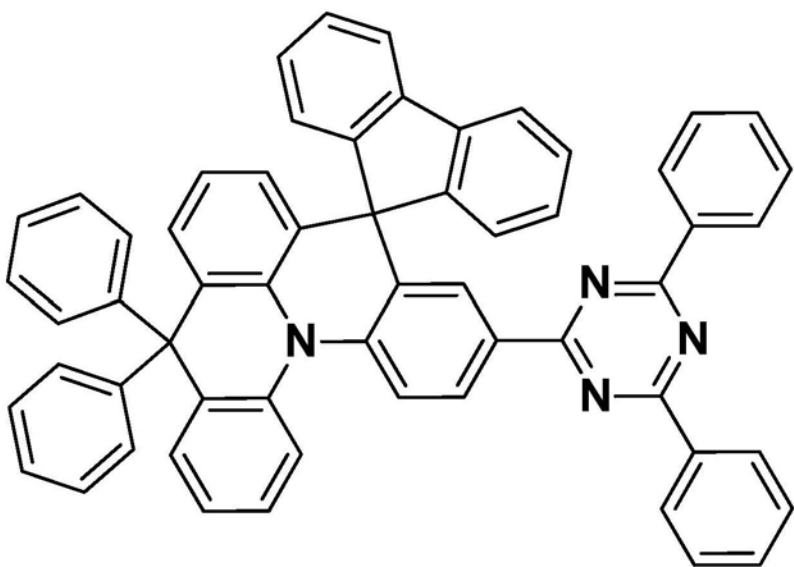
[0041]



[0042] 进一步的,由于根据本发明的发明构思,本发明涉及的所述热活化延迟荧光化合物是一系列的以螺[芴-9,5'-喹啉并[3,2,1-de]吡啶]作为给体的TADF化合物,因此,以下将以其中的一种具体的化合物分子结构为例,做一个举例式的说明。

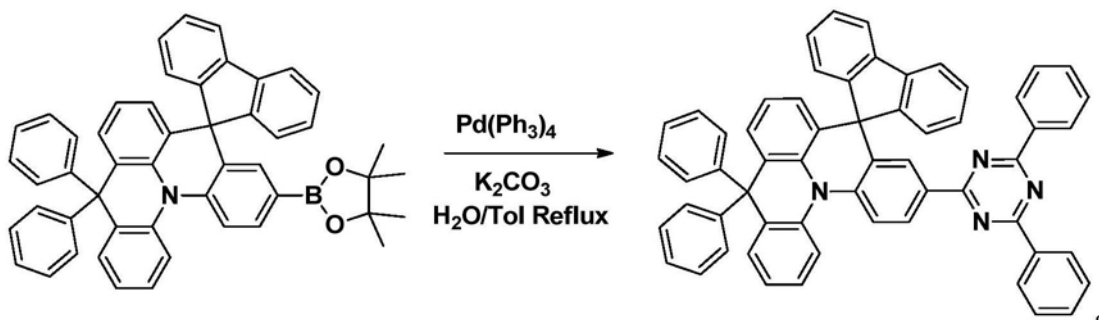
[0043] 本发明涉及的一种以螺[芴-9,5'-喹啉并[3,2,1-de]吡啶]作为给体的TADF化合物(为便于后续描述,将其记为目标化合物1),其采用的分子结构通式如下:

[0044]



[0045] 进一步的,所述目标化合物1采用的合成路线如下所示:

[0046]



[0047] 具体来讲,其包括以下处理步骤:

[0048] 步骤S1、将选用的给体单元D材料:9',9'-二苯基-3'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)-9'H-螺[芴-9,5'-喹啉并[3,2,1-de]吡啶](6.98g,10mmol)、受体单元A材料:2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(2.94g,11mmol)、30mL甲苯和10mL的2.5M碳酸钾水溶液加入到100mL的schlenk瓶中,并用氩气进行抽换气。

[0049] 步骤S2、然后向所述schlenk瓶中加入催化剂四三苯基磷钯(0.48g,0.4mmol),在80℃的反应温度下回流反应24h;反应完成后冷却至室温,对所述schlenk瓶中的反应液用DCM进行萃取三次、水洗三次,然后对其使用无水硫酸钠干燥、过滤以及旋干,得到剩余物质。

[0050] 步骤S3、对所述剩余物质用200~300目的硅胶进行柱层析,其中涉及的淋洗液为石油醚:DCM(5:1,V/V)的混合物,得到白色固体7.38g,即为本发明涉及的所述目标化合物1,产率92%。其中涉及的数据为:HRMS[M+H]⁺calcd.for C₅₉H₃₈N₄:802.3096;found:802.3108。

[0051] 进一步的,对所述目标化合物1进行测试,其中

[0052] 1、目标化合物1分子的光物理性质:

[0053] 请参阅图1所示,其图示了所述目标化合物1的荧光发射光谱。

[0054] 2、目标分子的光物理数据:

[0055] 所述目标化合物1最低单重态(S1)和最低三重态能级(T1)及其能级差,以及PLQY

数据,具体如下表所示:

[0056]

	PL Peak (nm)	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	Δ E _{ST} (eV)	PLQY (%)
目标化合物1	470	2.92	2.84	0.08	92

[0057] 进一步的,本发明的又一方面提供本发明涉及的所述热活化延迟荧光化合物的应用,其为用于OLED显示面板中的电致发光器件中的发光层。

[0058] 请参阅图2所示,其中所述电致发光器件具体结构包括衬底层1、空穴传输和注入层2、发光层3、电子传输层4以及阴极层5。

[0059] 具体来讲,其中所述衬底层1为玻璃和导电玻璃(ITO)层;所述空穴传输和注入层2采用的材料为2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(HATCN);所述发光层3采用的材料为本发明涉及的所述热活化延迟化合物和又一主体[2-((氧代)二苯基膦基)苯基]醚(DPEPO);所述电子传输层4采用的材料为1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯(Tm3PyPB);以及所述阴极层5采用的材料为氟化锂/铝。

[0060] 进一步的,其中所述电致发光器件的具体制备方法可以为:在经过清洗的导电玻璃(ITO)衬底1上在高真空条件下依次蒸镀所述注入层2的HATCN材料、发光层3的材料、电子传输层4的TmPyPB材料以及作为阴极层5的材料1nm的LiF和100nm的Al。

[0061] 其中制备完成后的所述目标电致发光器件的具体结构如下,其中所述发光层材料以所述目标化合物1为例,但不限于。

[0062] ITO/HATCN(30nm)/DPEPO:5%目标化合物1(40nm)/TmPyPB(40nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

[0063] 进一步的,对所述目标器件进行相关的电流-亮度-电压特性测试,其具体为采用带有校正过的硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley 2400Sourcemeter、Keithley 2000Currentmeter)进行,电致发光光谱是由法国JY公司SPEX CCD3000光谱仪测量获得,所有测量均在室温大气中完成。

[0064] 所述目标器件的性能数据见下表:

[0065]

器件	FWHM (nm)	EL peak (nm)	最大外量子效率 (%)
目标器件	63	472	28

[0066] 本发明涉及的一种热活化延迟荧光化合物,其采用巧妙的分子设计,通过螺茱结构将吡啶给体单元和亚苯基π桥进行连接,得到新的TADF给体,然后再和受体单元形成D-A或D-A-D结构,从而合成了一系列以螺[茱-9,5'-喹啉并[3,2,1-de]吡啶]作为给体的TADF分子。

[0067] 进一步的,这类分子不仅保证了合成后的新TADF化合物分子的HOMO和LUMO有效的分离,实现小的ΔEST;同时还保证了所述TADF化合物分子的热力学稳定和电学稳定,进而使得基于新TADF化合物材料构成的电致发光器件的寿命增长。

[0068] 本发明的技术范围不仅仅局限于上述说明中的内容,本领域技术人员可以在不脱离本发明技术思想的前提下,对上述实施例进行多种变形和修改,而这些变形和修改均应当属于本发明的范围内。

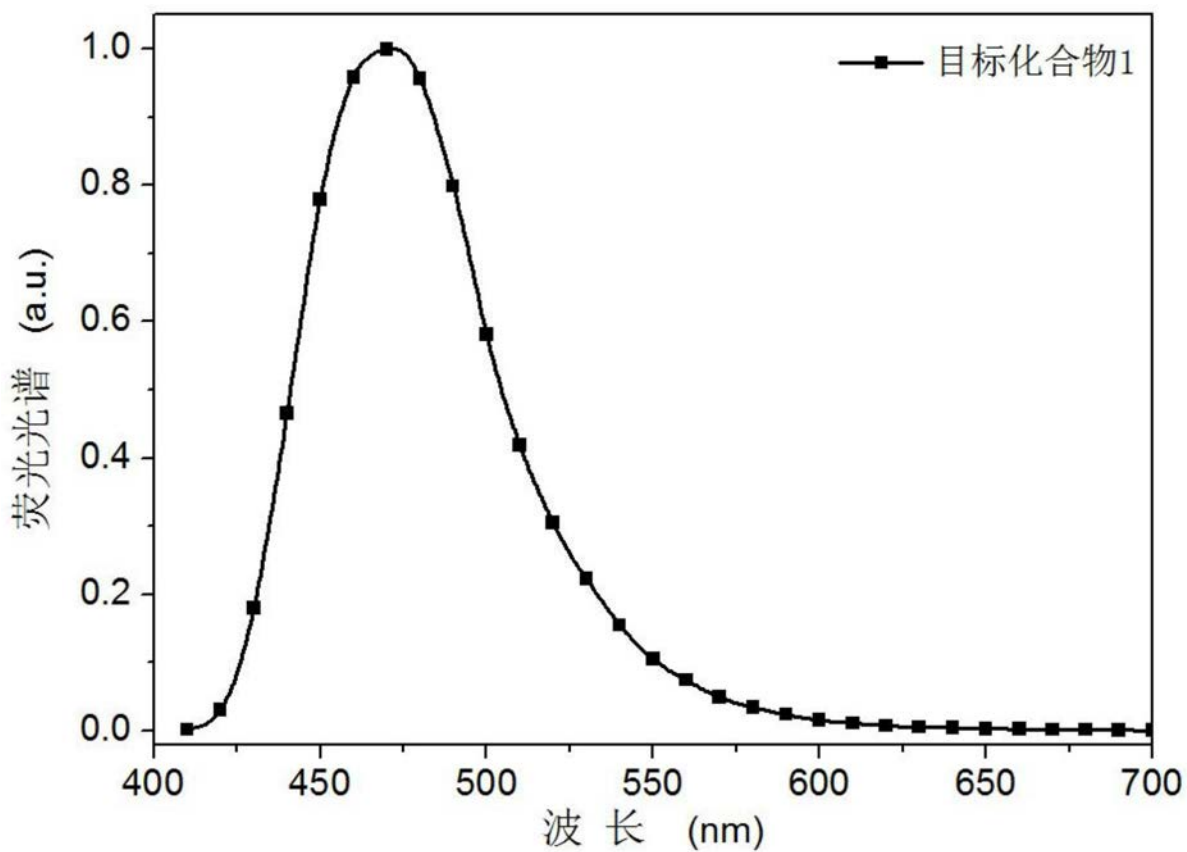


图1

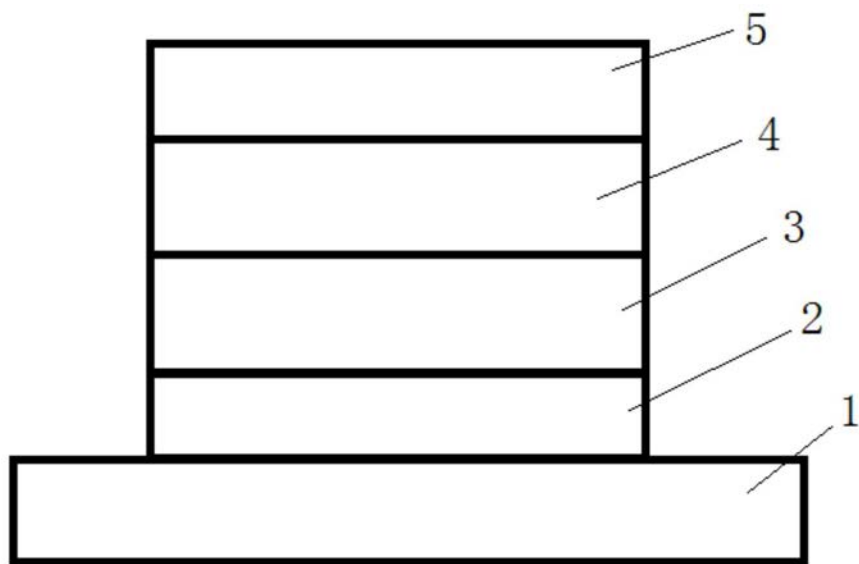


图2

专利名称(译)	一种热活化延迟荧光化合物、其制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN110079304A	公开(公告)日	2019-08-02
申请号	CN201910437344.1	申请日	2019-05-24
[标]发明人	王彦杰		
发明人	王彦杰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/10 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D471/10 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	黄威		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种热活化延迟荧光化合物，其采用新型的给体和受体之间的结构，保证了其化合物分子的热力学稳定和电学稳定，从而使得基于本发明涉及的新TADF化合物分子结构的电致发光器件的寿命增长。其包括给体单元D和受体单元A，其中所述给体单元D和受体单元A结合为D-A结构或是D-A-D结构；其中所述给体单元D采用的分子结构通式为以下两种中的一种：或是

