



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107353892 A

(43)申请公布日 2017. 11. 17

(21)申请号 201710568852.4

(22)申请日 2017.07.13

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发
区盛北大街3333号北湖科技园产业一
期A5栋

(72)发明人 蔡辉 杜明珠

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 211/90(2006.01)

C07D 401/14(2006.01)

C07D 413/14(2006.01)

C07D 417/14(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

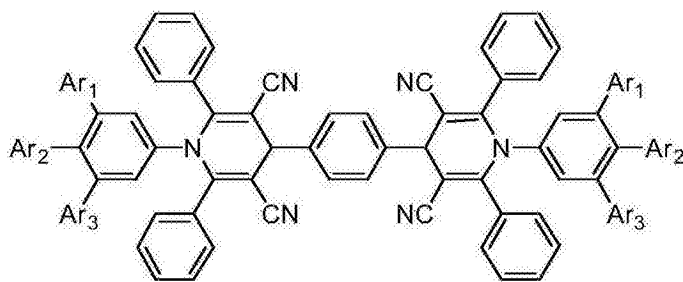
(54)发明名称

一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发
光器件

(57)摘要

本发明提供一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发光器件,属于有机光电材料技术领域。解决现有技术中热激活延迟荧光材料种类单一,无法满足OLED器件需求的技术问题。本发明以CN取代的吡啶基团作为电子受体,以苯环为连接桥,以芳胺或杂芳基作为电子给体,实现HOMO和LUMO的电子云分离,有利于载流子在器件中传输,进而提高有机发光器件的发光特性。使用本发明提供的热激活延迟荧光材料制备的有机电致发光器件,外量子效率可达到8.54% - 11.64%,最大电流效率可达11.24Cd/A,最大功率效率可达16.34lm/W,具有较高的发光效率,并且驱动电压低,是一种优异的OLED材料。

1. 一种热激活延迟荧光材料, 具有如式 (I) 所示的结构式:



(I)

其中, Ar₁-Ar₃独立的选自氢、C₁-C₂₀的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳胺基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基或取代或未取代的C₄-C₃₀的杂芳基。

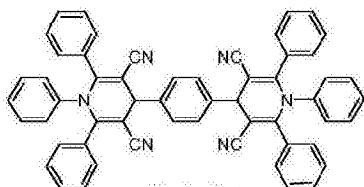
2. 根据权利要求1所述的一种热激活延迟荧光材料, 其特征在于, 所述烷基选自C₃-C₁₂的环烷基、含有烯键的C₃-C₁₂的烷基或含有炔键的C₃-C₁₂的烷基。

3. 根据权利要求1所述的一种热激活延迟荧光材料, 其特征在于, Ar₁与Ar₃为氢。

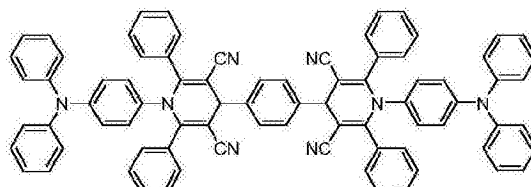
4. 根据权利要求1所述的一种热激活延迟荧光材料, 其特征在于, Ar₁与Ar₃为氢, Ar₂选自氢、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳胺基或取代或未取代的C₄-C₃₀的杂芳基。

5. 根据权利要求1所述的一种热激活延迟荧光材料, 其特征在于, 所述杂芳基选自咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基或吩恶嗪基。

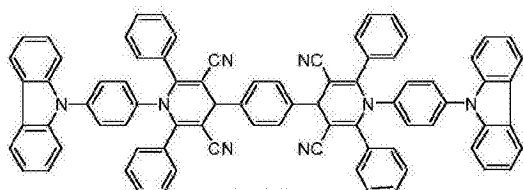
6. 根据权利要求1所述的一种热激活延迟荧光材料, 其特征在于, 如下化合物1-10中的任意一种所示:



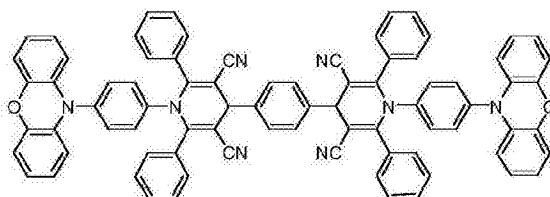
化合物1



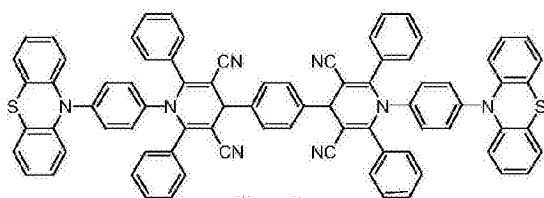
化合物2



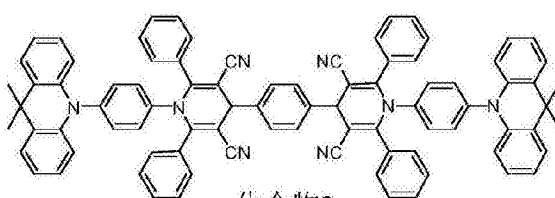
化合物3



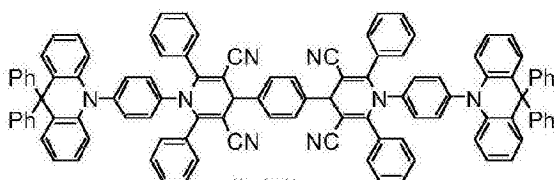
化合物4



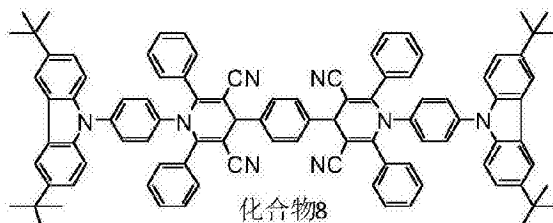
化合物5



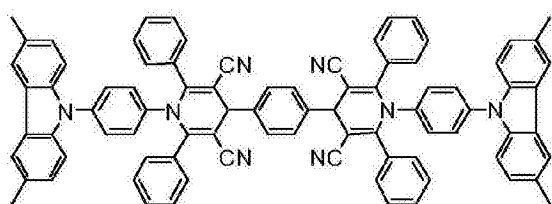
化合物6



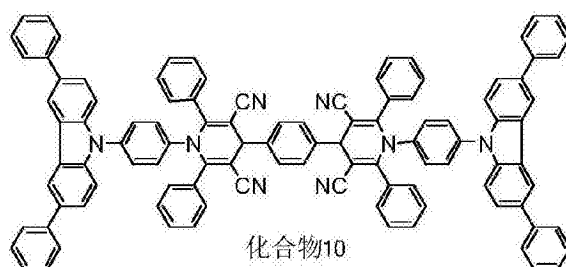
化合物7



化合物8



化合物9



化合物10

7. 一种有机电致发光器件, 包括阳极、阴极以及位于所述阳极与阴极之间的若干个有机功能层, 其特征在于, 所述有机功能层中至少含有权利要求1~6任一项所述的热激活延迟荧光材料。

8. 根据权利要求7所述的一种有机电致发光器件, 其特征在于, 权利要求1~6任一项所述的热激活延迟荧光材料在有机电致发光器件中用作电子传输材料或荧光主体材料。

一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,具体涉及一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(Organic Light-Emitting Diode,OLED)是指有机发光材料在电流或电场的作用下发光的二极管,它能够直接将电能转化为光能。1987年Kodak公司的Tang等发明了三明治型有机双层薄膜发光器件,这一突破性进展,让人们看到了OLED技术走向实用化、走向商业市场的巨大潜力,掀起了有机发光二极管的研究热潮。30年来,OLED技术取得了日新月异的发展,已经从实验室研究走向工业化生产。OLED技术的全固态、主动发光、高对比度、超薄、可柔性显示、低功耗、宽视角、响应速度快、工作温度范围宽、易于实现3D显示等诸多优点,被业内人士称为“梦幻般的显示器”,将成为未来最具发展潜力的新型显示技术。

[0003] 当然,OLED技术突飞猛进的背后,有机发光材料起着重要的作用。有机发光材料根据发光机理大致可以分为三类:传统荧光材料、磷光材料和热激活延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence,TADF)材料。其中,传统荧光材料和磷光材料已经在工业化生产中得到应用,但它们仍然存在明显的不足。传统的荧光材料,在电致激发的条件下,受到自旋量子统计规律的限制,形成的单重态激子与三重态激子数量之比为1:3,75%的三重态激子只能以热量的形式耗散而不能通过辐射跃迁发光,只有25%的单重态激子可通过辐射跃迁发光,即传统的荧光材料最高内量子效率(Internal Quantum Efficiency,IQE)仅为25%,若考虑到光耦合输出效率为20%,那么其OLED器件的最高外量子效率(External Quantum Efficiency,EQE)仅为5%。尽管荧光材料OLED器件具有较高的可靠性和稳定性,但较低的外量子效率仍然限制了其应用。而磷光材料通常包含稀有贵金属,导致价格昂贵,并且器件稳定性能差、器件效率下降严重等问题都在很大程度上进一步限制了其大规模商用普及。近年来,热激活延迟荧光材料逐渐成为了本领域研究的新热点。该材料可以在无贵金属的条件下实现100%的内量子效率,不仅可以避免昂贵的重金属的使用,从而一定程度上降低成本,而且可以期望大幅提高器件寿命和光谱稳定性,同时具有发光效率高、环境友好等优势,被称为第三代电致发光材料。

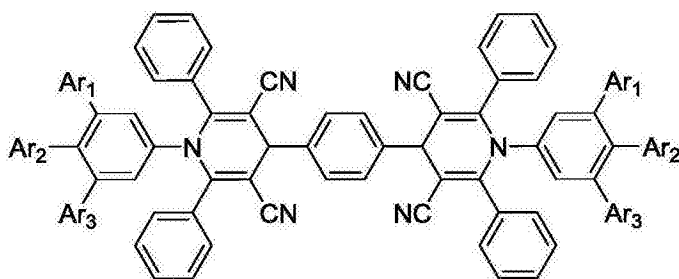
[0004] 但是,目前关于热激活延迟荧光材料的相关研究还比较少,材料种类仍然单一,无法满足OLED器件的开发需求,新型高性能热激活延迟荧光材料亟待开发。

发明内容

[0005] 有鉴于此,为了解决现有技术中热激活延迟荧光材料种类单一,无法满足OLED器件需求的技术问题,本发明提供一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发光器件。

[0006] 本发明首先提供了一种热激活延迟荧光材料,具有如式(I)所示的结构式:

[0007]



(I)

[0008] 其中, Ar₁-Ar₃独立的选自氢、C₁-C₂₀的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳胺基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基或取代或未取代的C₄-C₃₀的杂芳基。

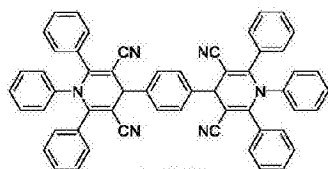
[0009] 优选的, 所述烷基选自C₃-C₁₂的环烷基、含有烯键的C₃-C₁₂的烷基或含有炔键的C₃-C₁₂的烷基。

[0010] 优选的, 所述Ar₁与Ar₃为氢。

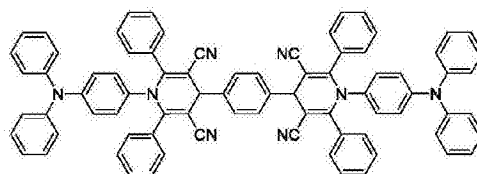
[0011] 优选的, 所述Ar₁与Ar₃为氢, Ar₂选自氢、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳胺基或取代或未取代的C₄-C₃₀的杂芳基。

[0012] 优选的, 所述杂芳基选自呋唑基、吡啶基、吩噻嗪基或吩恶嗪基。

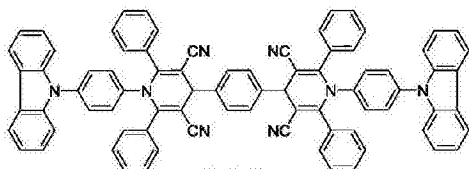
[0013] 优选的, 所述的热激活延迟荧光材料, 如下化合物1-10中的任意一种所示:



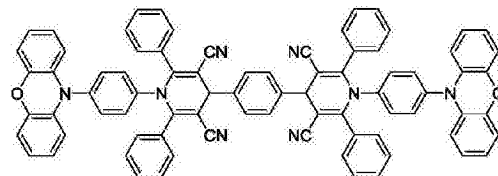
化合物1



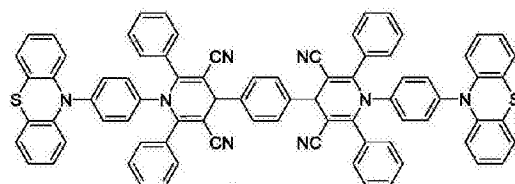
化合物2



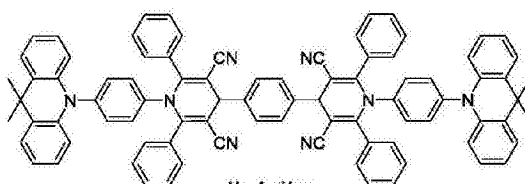
化合物3



化合物4



化合物5

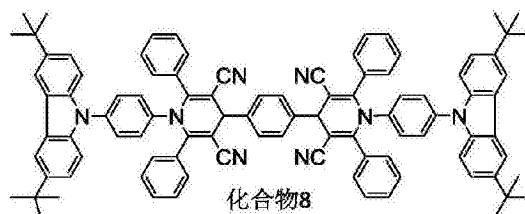


化合物6

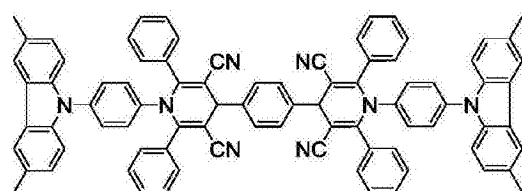
[0014]



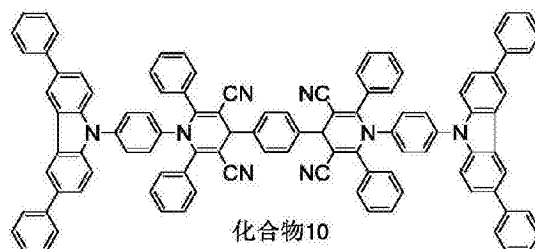
化合物7



化合物8



化合物9



化合物10

[0015] 本发明还提供一种有机电致发光器件,包括阳极、阴极以及位于所述阳极与阴极之间的若干个有机功能层,所述有机功能层中至少含有所述的热激活延迟荧光材料。

[0016] 优选的,所述的热激活延迟荧光材料在有机电致发光器件中用作电子传输材料或荧光主体材料。

[0017] 本发明的有益效果:

[0018] 为了解决现有技术中热激活延迟荧光材料种类单一,无法满足OLED器件需求的技术问题,本发明提供一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发光器件。本发明以多个CN取代的吡啶基团作为电子受体,以苯环为连接桥,以芳胺或含有氮原子的杂芳基作为电子给体,使分子中兼具吸电子和推电子基团,实现HOMO和LUMO的电子云分离,有效地诱导产生分子内电荷转移,有利于载流子在器件中传输,进而提高有机电致发光器件的发光特性。

[0019] 实验结果表明,使用本发明提供的热激活延迟荧光材料制备的有机电致发光器件,外量子效率可达8.54%-11.64%,最大电流效率可达11.24Cd/A,最大功率效率可达

16.34lm/W,具有较高的发光效率,并且驱动电压低,是一种优异的OLED材料。

具体实施方式

[0020] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0021] 需要说明的是,除非另有规定,本发明所使用的科技术语的含义与本领域技术人员通常所理解的含义相同。

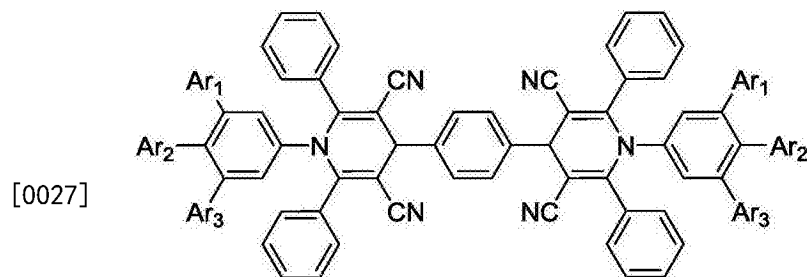
[0022] 本发明所述烷基是指烷烃分子中少掉一个氢原子而成的烃基,其可以为直链烷基、支链烷基、环烷基,也可以为含有烯键或炔键的烷基,实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、环己基、丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、丙炔基等,但不限于此。

[0023] 本发明所述芳胺基可以是单环二芳胺基、多环二芳胺基、或单环和多环二芳胺基。

[0024] 本发明所述芳基是指芳烃分子的芳核碳上去掉一个氢原子后,剩下一价基团的总称,其可以为单环芳基或稠环芳基,实例可包括苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基或茚基等,但不限于此。

[0025] 本发明所述杂芳基是指芳基中的一个或多个芳核碳被杂原子替代得到的基团的总称,所述杂原子包括但不限于氧、硫或氮原子,所述杂芳基可以为单环杂芳基或稠环杂芳基,实例可包括吡啶基、吩噻嗪基、吩恶嗪基、嘧啶基、苯并嘧啶基、咪唑基、三嗪基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吡啶基等,但不限于此。

[0026] 本发明首先提供一种热激活延迟荧光材料,具有如式(I)所示的结构式:



(I)

[0028] 其中,Ar₁-Ar₃独立的选自氢、C₁-C₂₀的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳胺基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基或取代或未取代的C₄-C₃₀的杂芳基。

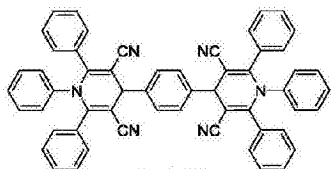
[0029] 按照本发明,所述C₁-C₂₀的烷基,优选为C₃-C₁₂的环烷基、含有烯键的C₃-C₁₂的烷基或含有炔键的C₃-C₁₂的烷基。

[0030] 按照本发明,优选Ar₁与Ar₃为氢,Ar₂选自氢、C₃-C₁₂的环烷基、含有烯键的C₃-C₁₂的烷基、含有炔键的C₃-C₁₂的烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳胺基、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳基、取代或未取代的C₄-C₃₀的杂芳基中的任意一种。

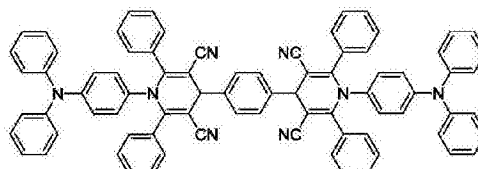
[0031] 按照本发明,再优选Ar₁与Ar₃为氢,Ar₂选自氢、取代或未取代的C₆-C₃₀的芳胺基、取代或未取代的C₄-C₃₀的杂芳基中的任意一种。所述杂芳基更优选为咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基或吩恶嗪基。

[0032] 按照本发明,所述取代的芳胺基、取代的芳基、取代的杂芳基中,所述取代基可选自C1-C10的烷基、C6-C30的芳基或C4-C30的杂芳基,例如,可选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、呋唑基、吡啶基、吩噻嗪基或吩恶嗪基等,但不限于此。

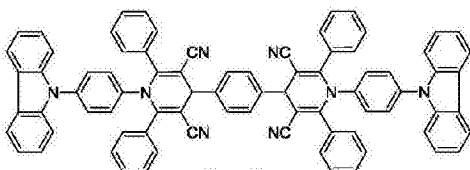
[0033] 按照本发明,所述热激活延迟荧光材料,没有特别限定,优选如下所示:



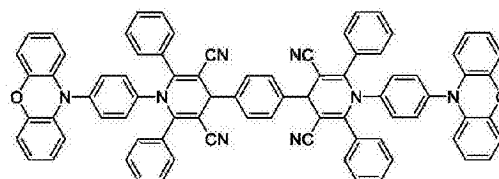
化合物1



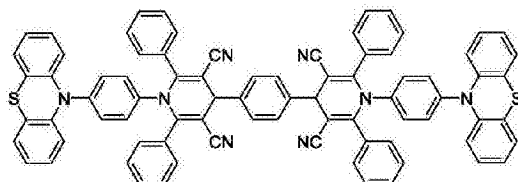
化合物2



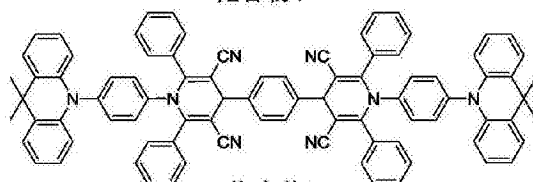
化合物3



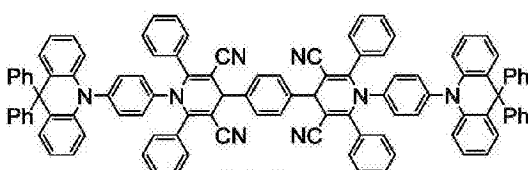
化合物4



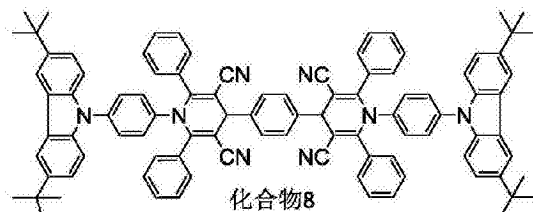
化合物5



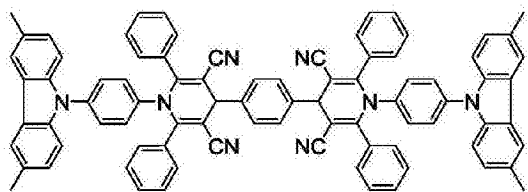
化合物6



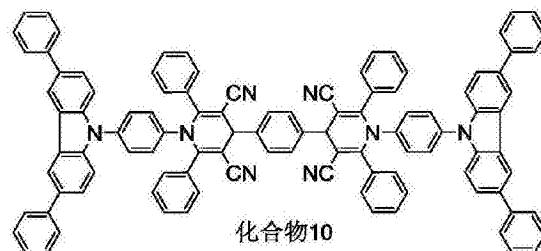
化合物7



化合物8



化合物9



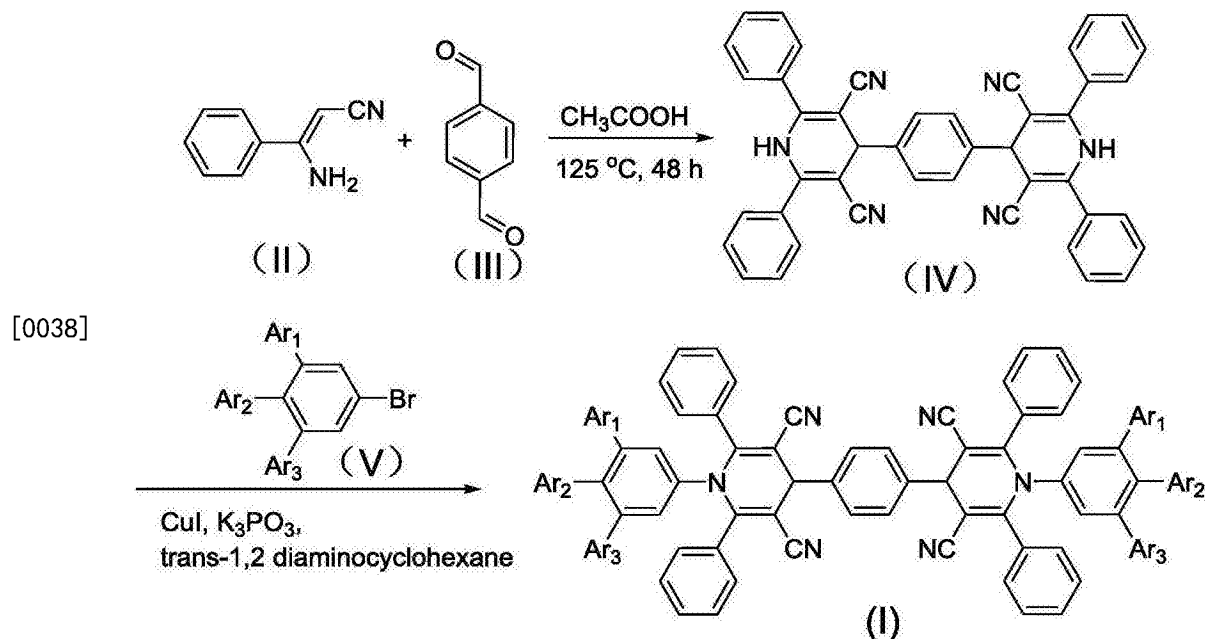
化合物10

[0035] 以上列举了本发明所述热激活延迟荧光材料的一些具体的结构形式,但本发明所述热激活延迟荧光材料并不局限于所列的这些化学结构,凡是以式(I)所示结构为基础,Ar₁-Ar₃为如上所限定的基团都应该包含在内。

[0036] 本发明所述热激活延迟荧光材料以CN取代的吡啶基团作为电子受体,以苯环为连接桥,以芳胺或含有氮原子的杂芳基作为电子给体,使分子中兼具吸电子和推电子基团,实现HOMO和LUMO的电子云分离,有效地诱导产生分子内电荷转移,有利于载流子在器件中传输,进而提高有机发光器件的发光特性。

[0037] 本发明热激活延迟荧光材料的制备方法,可通过将式(II)所示的3-氨基-3-苯基丙烯腈与式(III)所示的对酞醛反应得到式(IV)所示的化合物,然后将式(IV)所示的化合物

与式(V)所示的化合物经乌尔曼反应得到式(I)所示的热激活延迟荧光材料。



[0039] 本发明对上述各类反应的反应条件没有特殊要求,以本领域技术人员熟知的此类反应的常规条件即可。本发明对上述各类反应中所采用的原料的来源没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。其中,所述Ar₁-Ar₃的选择同上所述,在此不再赘述。

[0040] 本发明还提供一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件为本领域技术人员所熟知的有机电致发光器件即可,本发明所述有机电致发光器件包括阳极、阴极以及位于所述阳极与阴极之间的若干个有机功能层,所述有机功能层中至少含有所述的热激活延迟荧光材料。所述有机功能层可以包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层与电子注入层中的至少一层,优选所述热激活延迟荧光材料在有机电致发光器件中用作电子传输材料或荧光主体材料。

[0041] 本发明有机电致发光器件中的基板可使用传统的有机电致发光器件中的基板,例如玻璃或塑料,优选的,本发明中使用的是玻璃基板。

[0042] 阳极材料可使用具有大功函数的电极材料,可以是诸如氧化铟、氧化锌、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)或其混合物的金属氧化物等。优选地,本发明中使用的是氧化铟锡(ITO)作为阳极材料。

[0043] 空穴传输层可以采用各种三芳胺类材料。优选地,本发明中使用的是NPB。

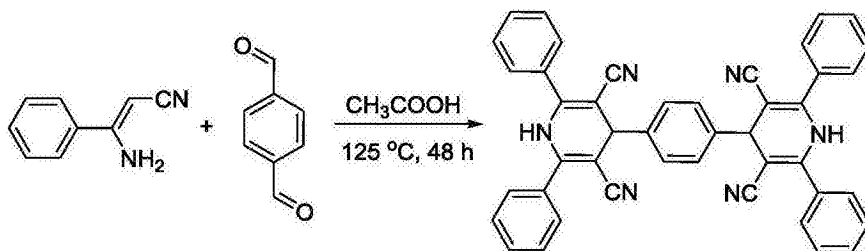
[0044] 阴极材料可使用具有低功函数的电极材料,可以采用金属或其混合物结构,如Mg、Ag、Ca,也可以是电子注入层/金属层结构,如LiF/Al、Li₂O/Al等常见阴极结构。优选地,本发明中使用的电子注入材料是LiF,阴极是Al。

[0045] 本发明对以下实施例中所采用的原料的来源没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。

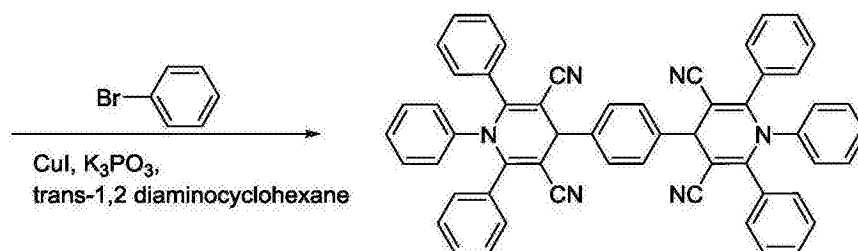
[0046] 实施例1:化合物1的合成

[0047] 首先,将3-氨基-3-苯基丙烯腈(0.05mol, 7.209g),对酞醛(0.025mol, 3.351g)置于圆底烧瓶中,加入20mL醋酸,回流48小时后,停止反应,抽滤,得到黄色固体。之后加入

20mL溴苯,0.0025mol碘化亚酮,0.1mol磷酸钾,0.025mol反式1,2环己二胺,通入氮气保护,反应过夜,之后停止反应。产物经过萃取,干燥后,用柱层析法进行提纯,得到23.76g产物。产率:60%。



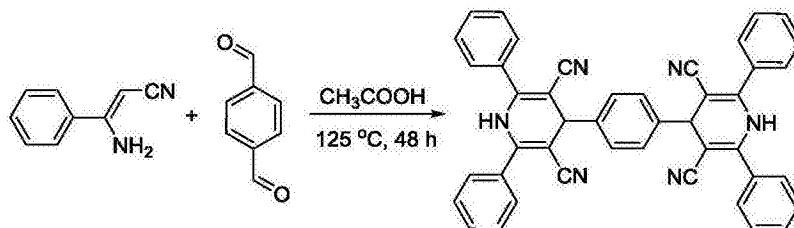
[0048]



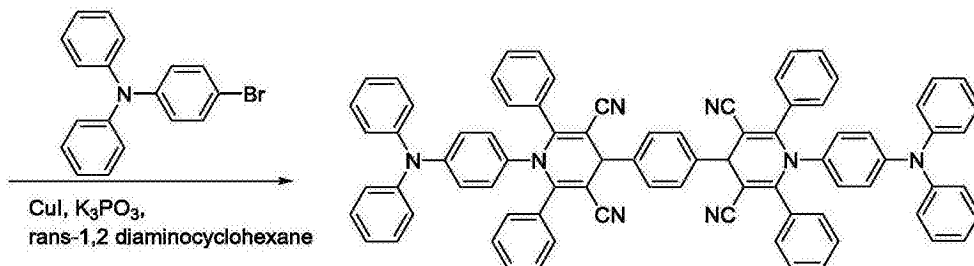
[0049] 质谱 m/z :792.39(计算值:792.30)。理论元素含量(%) $C_{56}H_{36}N_6$:C,84.82;H,4.58;N,10.60实测元素含量(%) :C,84.88;H,4.55;N,10.66。

[0050] 实施例2:化合物2的合成

[0051] 合成步骤同实施例1的步骤,只是将其中的一种原料改变为单溴三苯胺。



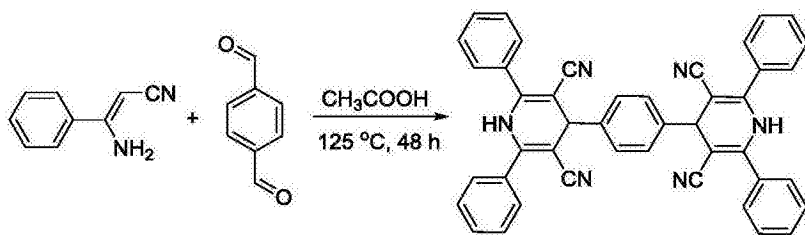
[0052]



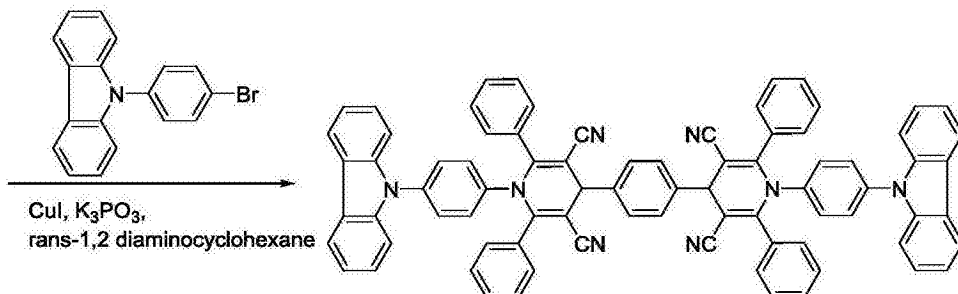
[0053] 质谱 m/z :1126.42(计算值:1126.45)。理论元素含量(%) $C_{80}H_{54}N_8$:C,85.23;H,4.83;N,9.94实测元素含量(%) :C,85.28;H,4.82;N,9.92。

[0054] 实施例3:化合物3的合成

[0055] 合成步骤同实施例1的步骤,只是将其中的一种原料改变为4-溴-9-苯基咔唑。



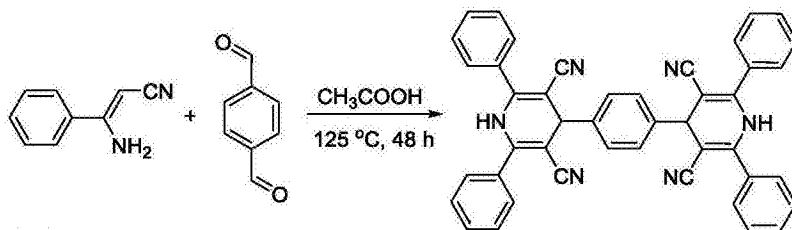
[0056]



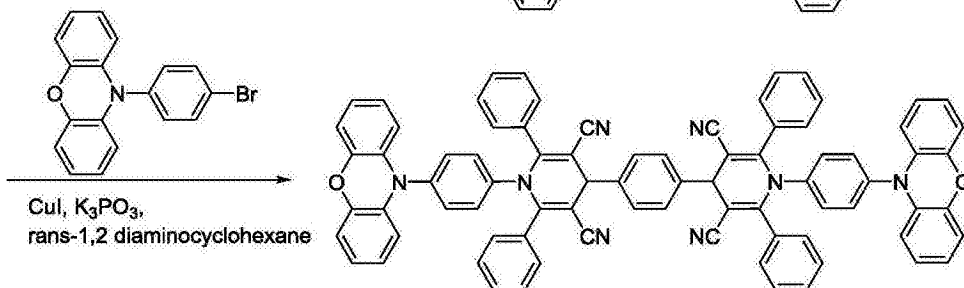
[0057] 质谱 m/z :1122.50 (计算值:1122.42)。理论元素含量(%) $C_{80}H_{50}N_8$:C,85.54;H,4.49;N,9.98实测元素含量(%) :C,85.57;H,4.48;N,10.08。

[0058] 实施例4:化合物4的合成

[0059] 合成步骤同实施例1的步骤,只是将其中的一种原料改变为10-(4-溴苯基)吩恶嗪。



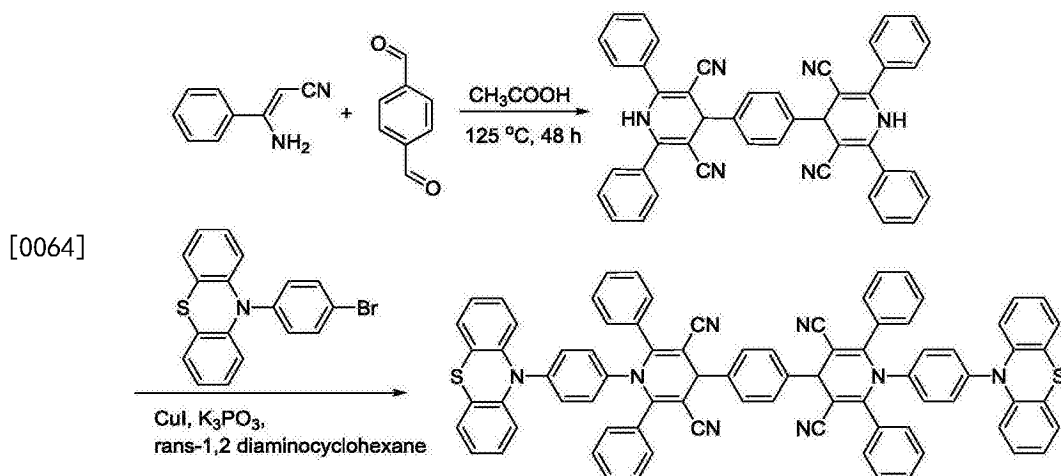
[0060]



[0061] 质谱 m/z :1154.50 (计算值:1154.41)。理论元素含量(%) $C_{80}H_{50}N_8O_2$:C,83.17;H,4.36;N,9.70;O,2.77实测元素含量(%) :C,83.26;H,4.34;N,9.71;O,2.78。

[0062] 实施例5:化合物5的合成

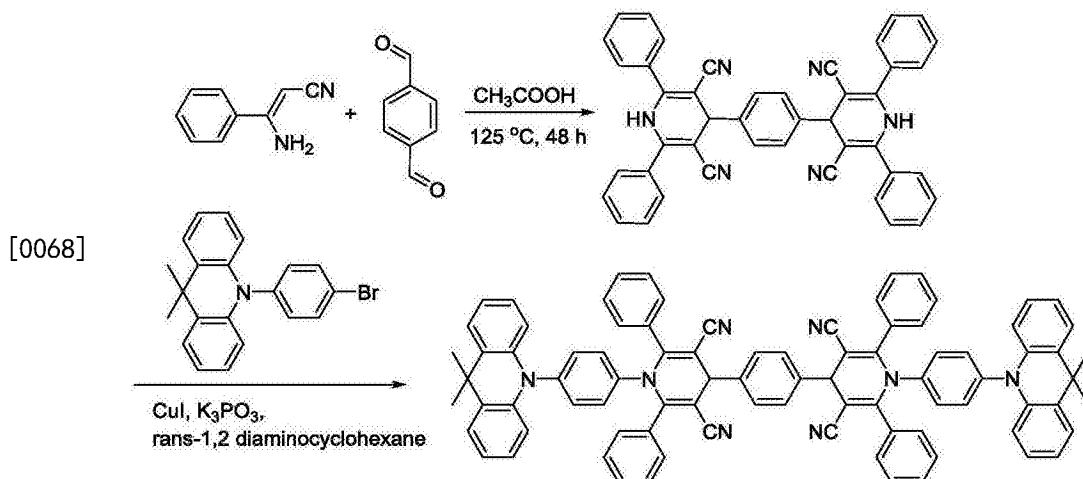
[0063] 合成步骤同实施例1的步骤,只是将其中的一种原料改变为10-(4-溴苯基)吩噻嗪。



[0065] 质谱 m/z :1186.45(计算值:1186.36)。理论元素含量(%) $C_{80}H_{50}N_8S_2$:C,80.92;H,4.24;N,9.44;S,5.40实测元素含量(%) :C,80.99;H,4.25;N,9.48;S,5.45。

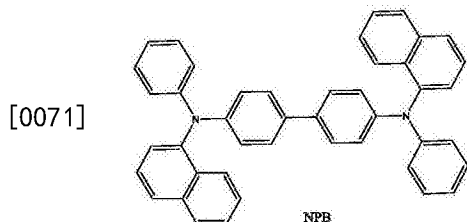
[0066] 实施例6:化合物6的合成

[0067] 合成步骤同实施例1的步骤,只是将其中的一种原料改变为10-(4-溴苯基)9,9-二甲基吖啶。



[0069] 质谱 m/z :1206.61 (计算值:1206.51)。理论元素含量(%) $C_{86}H_{62}N_8$:C,85.54;H,5.18;N,9.28实测元素含量(%) :C,84.59;H,5.19;N,9.30。

[0070] 实施例7:有机电致发光器件的制备



[0072] 将涂布了ITO透明电极的玻璃基板在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境中烘烤至完全除去水分,用紫外光和臭氧清洗。

[0073] 把上述涂布了ITO透明电极的玻璃基板置于真空腔内,抽真空至 10^{-5} - 10^{-3} Pa,蒸镀空穴传输层NPB,蒸镀速率为 0.1nm/s ,厚度为 20nm 。在空穴传输层上蒸镀本发明中的热激活

延迟荧光材料作为发光层,蒸镀速率为0.1nm/s,厚度为30nm。在发光层上真空蒸镀一层AlQ₃作为电子传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,厚度为20nm。在电子传输层上蒸镀LiF和Al作为器件的电子注入层和阴极,厚度分别1nm和100nm。测量器件的发光性能,结果见表1。

[0074] 表1本发明实施例制备的发光器件的发光特性

[0075]		V _{on}	Luminance _{max}	LE _{max}	PE _{max}	EQE _{max}	ELλ _{max}
	化合物	(V)	(cd/m ²)	(cd/A)	(lm/W)	(%)	(nm)
	1	3.8	24856	9.54	12.54	8.97	510
	2	2.5	36458	11.24	15.75	9.58	530
	3	3.2	44218	10.34	16.34	11.64	542
[0076]	4	3.4	31245	9.64	10.25	8.55	536
	5	3.6	59742	10.59	15.68	10.57	547
	6	3.3	45712	8.745	12.34	8.54	554

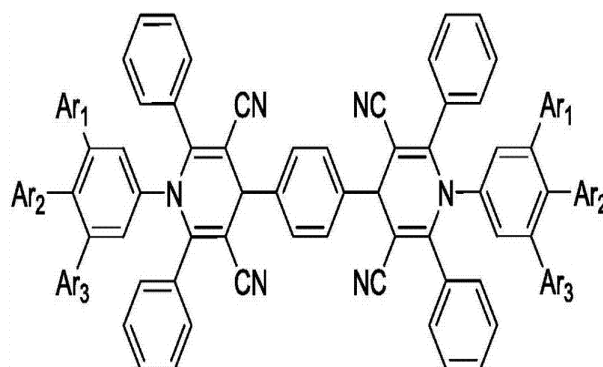
[0077] 可以看出,使用本发明提供的热激活延迟荧光材料制备的有机电致发光器件,外量子效率可达到8.54%-11.64%,最大电流效率可达11.24Cd/A,最大功率效率可达16.34lm/W,具有较高的发光效率,并且驱动电压低,是一种优异的OLED材料。

[0078] 显然,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于所述技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

专利名称(译)	一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN107353892A	公开(公告)日	2017-11-17
申请号	CN201710568852.4	申请日	2017-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
[标]发明人	蔡辉 杜明珠		
发明人	蔡辉 杜明珠		
IPC分类号	C09K11/06 C07D211/90 C07D401/14 C07D413/14 C07D417/14 H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D211/90 C07D401/14 C07D413/14 C07D417/14 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种热激活延迟荧光材料及其有机电致发光器件，属于有机光电材料技术领域。解决现有技术中热激活延迟荧光材料种类单一，无法满足OLED器件需求的技术问题。本发明以CN取代的吡啶基团作为电子受体，以苯环为连接桥，以芳胺或杂芳基作为电子给体，实现HOMO和LUMO的电子云分离，有利于载流子在器件中传输，进而提高有机发光器件的发光特性。使用本发明提供的热激活延迟荧光材料制备的有机电致发光器件，外量子效率可达到8.54%-11.64%，最大电流效率可达11.24Cd/A，最大功率效率可达16.34lm/W，具有较高的发光效率，并且驱动电压低，是一种优异的OLED材料。



(I)