



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109994626 A

(43)申请公布日 2019.07.09

(21)申请号 201711477322.5

(22)申请日 2017.12.29

(71)申请人 江苏三月光电科技有限公司

地址 214112 江苏省无锡市新洲路210号

(72)发明人 赵鑫栋 张兆超 李崇 王立春

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

有机发光复合材料以及包含其的有机发光器件

(57)摘要

本发明的一个目的是提供一种基于激基复合物的有机发光复合材料,其作为发光层能够提高有机电致发光器件的效率。本发明还涉及包含该有机发光复合材料的有机发光器件,以及本发明的有机发光复合材料用于有机电子器件的用途。

1. 一种有机发光复合材料,其包含主体材料和掺杂材料,所述主体材料为由至少一种电子给体材料和至少一种电子受体材料混合形成的激基复合物,所述掺杂材料为至少一种具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料,其特征在于,

组成激基复合物的电子给体材料的HOMO能级的绝对值小于电子受体材料的HOMO能级的绝对值,且其差值范围不小于0.2eV,优选大于0.3eV,

组成激基复合物的电子给体材料的LUMO能级的绝对值小于电子受体材料的LUMO能级的绝对值,且其差值范围不小于0.2eV,优选大于0.3eV,

组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料的单线态和三线态能级均高于具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的单线态,且其差值不小于0.2eV,

激基复合物主体材料的单线态能级和三线态能级差不大于0.15eV,

激基复合物主体材料的三线态能级大于具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的三线态能级,且其差值范围在0.1eV以上,优选不小于0.2eV,以及

具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的单线态和三线态能级差不大于0.2eV,优选不大于0.15eV,发光半峰宽不大于120nm,优选小于100nm。

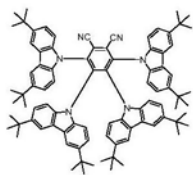
2. 前述权利要求所述的有机发光复合材料,其特征在于组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料选自咪唑类衍生物、三芳胺类衍生物、苄类衍生物、螺苄类衍生物、三嗪类衍生物、含氮杂环类衍生物及氧杂蒽酮类衍生物;优选为mCP、TPBi、TCTA、BmPyPb、NPB、PO-T2T、B3PYMPM和TAPC。

3. 前述权利要求所述的有机发光复合材料,其特征在于组成激基复合物的电子给体材料选自mCP和TCTA。

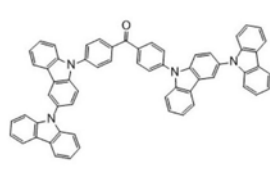
4. 前述权利要求所述的有机发光复合材料,其特征在于组成激基复合物的电子受体材料选自PO-T2T和BmPyPb。

5. 前述权利要求所述的有机发光复合材料,其特征在于所述电子给体材料和电子受体材料的重量比为5:1至1:5,优选4:1至1:4,优选3:1至1:3,更优选2:1至1:2,更特别为1:1。

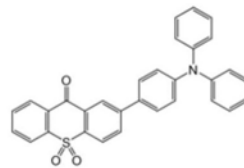
6. 前述权利要求所述的有机发光复合材料,其特征在于所述具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料选自以下化合物:



TADF1



TADF2



TADF3.

7. 前述权利要求所述的有机发光复合材料,其特征在于所述具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料相对于激基复合物的重量比为1-20重量%,优选6-18重量%,更优选10-12重量%,基于激基复合物的重量计。

8. 包含前述权利要求所述的有机发光复合材料的有机发光器件,其包含第一电极、第二电极以及提供于第一电极和第二电极之间的功能层,其中功能层包含发光层并且还任选地包含空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层以及空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层,并且该有机发光器件还任选地包含基底,

其中所述发光层为如前述权利要求所述的有机发光复合材料。

9. 前述权利要求所述的有机发光器件,其中第一电极为阳极,且第二电极为阴极。

10. 前述权利要求所述的有机发光器件,其中第一电极为阴极,且第二电极为阳极。

11. 前述权利要求所述的有机发光复合材料用于有机电子器件的用途。

12. 权利要求11的用途,其中所述有机电子器件为有机发光器件和有机太阳能电池。

有机发光复合材料以及包含其的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于激基复合物的有机发光复合材料。具体而言,本发明涉及一种包含激基复合物作为主体材料以及具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料作为掺杂材料的有机发光复合材料。本发明还涉及包含该有机发光复合材料的有机发光器件,以及本发明的有机发光复合材料用于有机电子器件的用途。

背景技术

[0002] “有机发光现象”是一种利用有机材料将电能转化为光能的现象。有机发光现象的原理为,当有机材料层置于阳极和阴极之间时,如果通过两个电极将电压施加于特定的有机分子上,则来自阴极和阳极的电子和空穴分别流入到有机材料层中,注入到有机材料层的电子和空穴复合形成激子,并且这些激子跃迁回基态并发光。

[0003] 有机发光器件(OLED)是利用有机发光现象的有机发光器件。其结构通常包括阳极、阴极和插置于其间的有机材料层。在具有该结构的有机发光器件中,当在两电极间施加电压时,来自阳极的空穴和来自阴极的电子被注入到有机材料层中,被注入的空穴和电子彼此结合形成激子,随后当激子降至基态时会有光线发出。有机材料具有合成成本低、功能可调、柔性好以及成膜性好的优点。并且基于有机材料的器件通常制作工艺简单,易于大面积制备并且环境友好,可采用操作温度较低的薄膜制备方法,因此具有制作成本低的优点,具有巨大的应用潜力并且在过去20年间引起国内外学者的广泛关注。

[0004] 近年来基于激基复合物的有机发光材料成为了研究的热点,因为基于激基复合物的器件结构简单、驱动电压低、无论磷光还是荧光,理论内量子效率都能达到100%。

[0005] 中国专利申请CN106531897A记载了一种基于激基复合物的有机电致发光器件,该器件的发光层由空穴传输材料、电子传输材料与荧光发光材料或磷光发光材料三种材料混合构成,所述空穴传输材料与所述电子传输材料形成激基复合物。其中采用了4-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-N,N-二苯基苯胺(TPAF)作为空穴传输材料,以及4,6-双(3,5-二-3-吡啶基苯基)-2-甲基吡啶、4,6-双(3,5-二(吡啶-3-基)苯基)-2-甲基吡啶作为电子传输材料。然而,该申请并未涉及激基复合物的材料的能级之间的关系以及激基复合物的材料与其他掺杂材料之间的能级的关系。

[0006] 具有热活化延迟荧光(TADF)效果特性的新型荧光发光材料在过去几年在高效有机发光器件中的应用引起了广泛的关注。因为其具有非常小的单线态-三线态能隙(ΔE_{ST}),所以TADF发光材料可以实现有效的反向系间窜跃(RISC)而由三线态(T_1)转变成单线态(S_1),从而收集非辐射三线态激子用于发光。因此,基于TADF发光材料的有机发光器件理论上可以在不使用磷光发光材料的情况下实现100%的内部量子效率,从而提高了有机发光器件的效率和稳定性。

[0007] 中国专利申请CN105503766A记载了基于闭环的亚砷或羰基基团的热活化延迟荧光材料以及包含其的有机电致发光器件。其获得了效率和稳定性均提高的有机发光器件,并且制造成本低廉。然而,其中并未涉及使用激基复合物,也并未涉及热活化延迟荧光材料

的能级之间的关系。

[0008] 目前仍然需要开发用于有机发光器件的性能更优异的新材料。

发明内容

[0009] 本发明的一个目的是提供一种有机发光复合材料,其作为发光层能够提高有机电致发光器件的效率。

[0010] 所述有机发光复合材料包含主体材料和掺杂材料,所述主体材料为由至少一种电子给体材料和至少一种电子受体材料混合形成的激基复合物,所述掺杂材料为至少一种具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料(TADF材料),其特征在于,

[0011] 组成激基复合物的电子给体材料的HOMO(最高占据轨道)能级的绝对值小于电子受体材料的HOMO能级的绝对值,且其差值范围不小于0.2eV,优选大于0.3eV,

[0012] 组成激基复合物的电子给体材料的LUMO(最低空轨道)能级的绝对值小于电子受体材料的LUMO能级的绝对值,且其差值范围不小于0.2eV,优选大于0.3eV,

[0013] 组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料的单线态(S_1)和三线态(T_1)能级均高于具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的单线态(S_1)能级,且其差值不小于0.2eV,

[0014] 激基复合物主体材料的单线态(S_1)能级和三线态(T_1)能级差不大于0.15eV,

[0015] 激基复合物主体材料的三线态(T_1)能级大于具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的三线态(T_1)能级,且其差值范围在0.1eV以上,优选不小于0.2eV,以及

[0016] 具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的单线态(S_1)和三线态(T_1)能级差不大于0.2eV,优选不大于0.15eV,发光半峰宽不大于120nm,优选小于100nm。

[0017] 另一方面,本发明还涉及包含该有机发光复合材料的有机发光器件,其包含第一电极、第二电极以及提供于第一电极和第二电极之间的功能层,其中功能层包含发光层并且还任选地包含空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层以及、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层,并且该有机发光器件还任选地包含基底,

[0018] 其中所述发光层为如上所述的本发明的有机发光复合材料。

[0019] 另一方面,本发明还涉及如上所述的本发明的有机发光复合材料用于有机电子器件例如有机发光器件和有机太阳能电池等的用途。

[0020] 包含本发明的有机发光复合材料的有机发光器件的优点在于,器件效率更高、器件电压更低、色纯度高、寿命长。

附图说明

[0021] 图1是有机发光器件的一种实施方案示意图,其中

[0022] 1. 基底

[0023] 2. 阳极

[0024] 3. 空穴注入层

[0025] 4. 空穴传输层

[0026] 5. 电子阻挡层

[0027] 6. 发光层

- [0028] 7. 电子传输层
- [0029] 8. 电子注入层
- [0030] 9. 阴极

具体实施方式

[0031] 在下文中,将详细描述本说明书所示的实施方案。

[0032] 在本上下文中,如无相反说明,所有操作均在常温常压下操作。

[0033] 在本发明的上下文中,除非另有说明,HOMO意指分子的最高占据轨道,而LUMO意指分子的最低空轨道。此外,本说明书中所涉及的“HOMO能级的差”和“LUMO能级的差”意指每个能量值的绝对值的差值。此外,在本发明的上下文中,HOMO和LUMO能级用绝对值表示,并且能级之间的比较也是比较其绝对值的大小,本领域技术人员知道能级的绝对值越大,则该能级的能量越低。

[0034] HOMO能级可使用UV光电子能谱法(UPS)测量,其中,将UV光照射到薄膜表面上,而材料的电离电势可通过检测所射出的电子而测量。另外,HOMO能级可使用循环伏安法(CV)测量,其中,在将待测材料溶解于具有电解质的溶剂后,使用电压扫描来测量氧化电势。

[0035] LUMO能级可通过逆光电子能谱法(IPES)或测量电化学还原电势而获得。IPES是一种通过将电子束照射到薄膜上并测量此时所产生的光而确定LUMO能级的方法。此外,电化学还原电势可通过在待测材料溶解于具有电解质的溶剂后使用电压扫描测量还原电势而确定。另外,LUMO能级可使用通过测量目标材料的HOMO能级和UV吸光度所获得的单重态能级而计算。

[0036] 在本发明的上下文中,“激基复合物主体材料”的能级指的是激基复合物形成之后作为一个整体重新组合的能级。

[0037] 在本发明的上下文中,除非另有说明,单线态(S_1)能级意指分子的单线态最低激发态能级,而三线态(T_1)能级意指分子三线态最低激发能级。此外,本说明书中所涉及的“单线态能级的差”和“三线态能级的差”以及“单线态和三线态能级之间的差”意指每个能量值的绝对值的差值。此外,各能级之间的差值用绝对值表示。此外,单线态和三线态能级可以分别由荧光和磷光光谱测量,这是本领域技术人员所熟知的。

[0038] 在本说明书中,应当理解,当提到一个元件置于另一元件“上”时,其可以直接在另一元件上或在两个元件之间也可存在中间元件。

[0039] 在本说明书中,应当理解,当提到一个元件置于另外两个元件“之间”时,其可以直接在两个元件之间或在该元件与另外两个元件之间也可存在中间元件。

[0040] 一方面,本发明提供了一种有机发光复合材料,其包含主体材料和掺杂材料,所述主体材料为由至少一种电子给体材料和至少一种电子受体材料混合形成的激基复合物,所述掺杂材料为至少一种具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料,其特征在于,

[0041] 组成激基复合物的电子给体材料的HOMO能级的绝对值小于电子受体材料的HOMO能级的绝对值,且其差值范围不小于0.2eV,优选大于0.3eV,

[0042] 组成激基复合物的电子给体材料的LUMO能级的绝对值小于电子受体材料的LUMO能级的绝对值,且其差值范围不小于0.2eV,优选大于0.3eV,

[0043] 组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料的单线态和三线态能级均高于

具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的单线态能级,且其差值范围不小于0.2eV,

[0044] 激基复合物主体材料的单线态能级和三线态能级差不大于0.15eV,

[0045] 激基复合物主体材料的三线态能级大于具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的三线态能级,且其差值范围在0.1eV以上,优选不小于0.2eV,以及

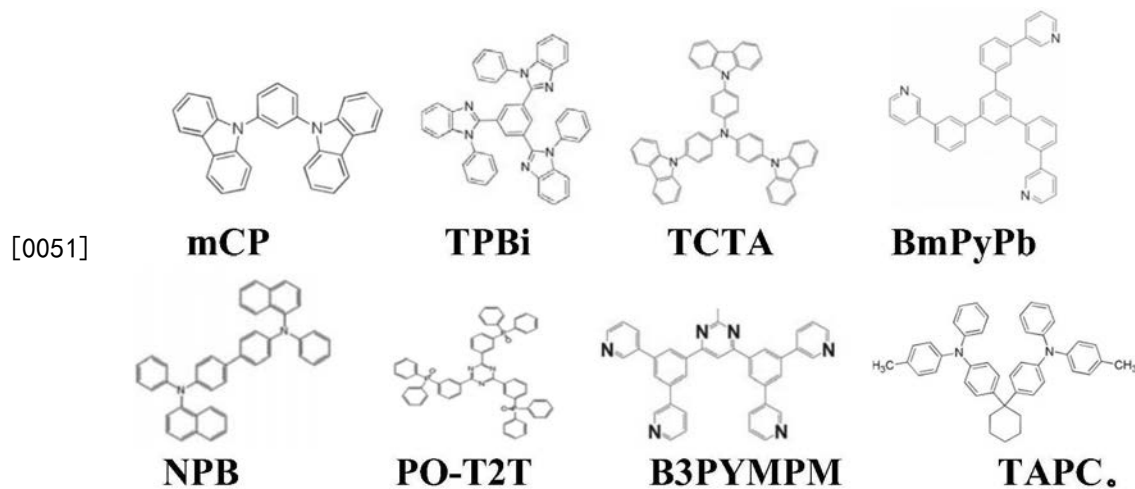
[0046] 具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料的单线态和三线态能级差不大于0.2eV,优选不大于0.15eV,发光半峰宽不大于120nm,优选小于100nm。

[0047] 激基复合物由电子给体材料和电子受体材料形成,其相对于单主体材料,能级得到重新分配,主客体之间的能量传递更加充分,器件效率相应得到提高。同时,由于主体材料由给体和受体材料构成,载流子在注入的时候直接注入到给体的HOMO和受体的LUMO,不需要像传统主体材料注入到主体的HOMO和LUMO,这样使得载流子注入更为容易,器件电压更低。

[0048] 在本发明中,对于组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料的选择没有特别的限制,只要其HOMO和LUMO以及单线态和三线态能满足以上条件即可。

[0049] 在一个优选的实施方案中,组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料选自咪唑类衍生物、三芳胺类衍生物、茈类衍生物、螺茈类衍生物、三嗪类衍生物、含氮杂环类衍生物及氧杂蒽酮类衍生物。

[0050] 在一个优选的实施方案中,组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料选自mCP、TPBi、TCTA、BmPyPb、NPB、PO-T2T、B3PYMPM和TAPC,其结构分别为:



[0052] 在一个优选的实施方案中,组成激基复合物的电子给体材料选自mCP和TCTA。

[0053] 在一个优选的实施方案中,组成激基复合物的电子受体材料选自PO-T2T和BmPyPb。

[0054] 在一个优选的实施方案中,组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料分别为mCP和PO-T2T。

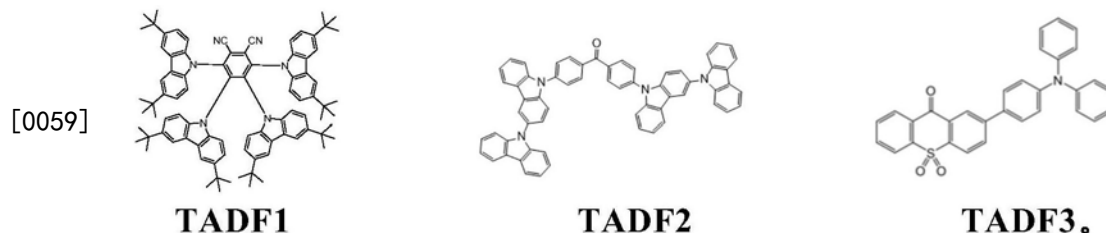
[0055] 在一个优选的实施方案中,组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料分别为TCTA和BmPyPb。

[0056] 对于组成激基复合物的电子给体材料和电子受体材料的重量比没有特别的限制,在一个优选的实施方案中,例如可为5:1至1:5,优选4:1至1:4,优选3:1至1:3,更优选2:1至1:2,更特别为1:1。

[0057] 在本发明中,对于具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料没有特别的限制,只

要其单线态和三线态能级以及发光半峰宽满足以上条件即可。

[0058] 在一个优选的实施方案中,具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料选自以下化合物:



[0060] 在一个优选的实施方案中,具有热活化延迟荧光效果的有机发光材料相对于激基复合物的重量比为1-20重量%,优选6-18重量%,更优选10-12重量%,基于激基复合物的重量计。

[0061] 另一方面,本发明还涉及包含该有机发光复合材料的有机发光器件,其包含第一电极、第二电极以及提供于第一电极和第二电极之间的功能层,其中功能层包含发光层并且还任选地包含空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层以及空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层,并且该有机发光器件还任选地包含基底,

[0062] 其中所述发光层为如上所述的本发明的有机发光复合材料。

[0063] 在一个实施方案中,第一电极可为阳极,且第二电极可为阴极。

[0064] 此外,在另一个实施方案,第一电极可为阴极,且第二电极可为阳极。

[0065] 通常,在有机发光器件中,电子从阴极注入并传输至发光层,而空穴从阳极注入并传输至发光层。

[0066] 在一个优选的实施方案中,阳极包括金属、金属氧化物或导电聚合物。例如,阳极可具有的功函数的范围约为3.5至5.5eV。用于阳极的导电材料的说明性实例包括碳、铝、钒、铬、铜、锌、银、金、其他金属及其合金;氧化锌、氧化铟、氧化锡、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌以及其他类似的金属氧化物;以及氧化物和金属的混合物,例如ZnO:Al和SnO₂:Sb。透明材料和非透明材料都可用作阳极材料。对于向阳极发射光的结构,可形成透明的阳极。在本文中,透明意指使从有机材料层发射的光可透过的程度,且光的透过性没有特别限制。

[0067] 例如,当本说明书的有机发光器件为顶部发光型,且阳极在有机材料层和阴极形成之前形成于基底上时,不仅透明材料还有具有优异光反射性的非透明材料都可用作阳极材料。在另一个实施方案中,当本说明书的有机发光器件为底部发光型,且阳极在有机材料层和阴极形成之前形成于基底上时,需要透明材料用作阳极材料,或者非透明材料需要形成成为足够薄以致透明的薄膜。

[0068] 在一个优选的实施方案中,关于阴极,优选具有小功函数的材料作为阴极材料,以便可容易地进行电子注入。

[0069] 例如,在本说明书中,具有功函数范围为2eV至5eV的材料可用作阴极材料。阴极可包含金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅或其合金;具有多层结构的材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al等,但不限于此。

[0070] 阴极可使用与阳极相同的材料形成。在这种情况下,阴极可使用如以上所述的阳极材料形成。此外,阴极或阳极可包含透明材料。

[0071] 根据所使用的材料,本发明的有机发光器件可为顶部发光型、底部发光型或两侧

发光型。

[0072] 在一个优选的实施方案中,本发明的有机发光器件包含空穴注入层。该空穴注入层可优选地置于阳极和发光层之间。空穴注入层由本领域技术人员已知的空穴注入材料形成。空穴注入材料是一种在低电压下容易接收来自阳极的空穴的材料,并且空穴注入材料的HOMO优选位于阳极材料的功函数和周围有机材料层的HOMO之间。空穴注入材料的具体实例包括,但不限于,金属卟啉类有机材料、寡聚噻吩类有机材料、芳胺类有机材料、六腈六氮杂苯并菲类有机材料、喹吡啶酮类有机材料、茈类有机材料、葱醌类导电聚合物、聚苯胺类导电聚合物或聚噻吩类导电聚合物等。

[0073] 在一个优选的实施方案中,本发明的有机发光器件包含空穴传输层。该空穴传输层可优选地置于空穴注入层与发光层之间,或者置于阳极与发光层之间。空穴传输层由本领域技术人员已知的空穴传输材料形成。空穴传输材料优选为具有高空穴迁移率的材料,其能够将空穴从阳极或空穴注入层转移至发光层。空穴传输材料的具体实例包括,但不限于,芳胺类有机材料、导电聚合物以及具有接合部分和非接合部分的嵌段共聚物。

[0074] 在一个优选的实施方案中,本发明的有机发光器件还包含电子阻挡层。该电子阻挡层可优选地置于空穴传输层与发光层之间,或空穴注入层与发光层之间,或者置于阳极与发光层之间。电子阻挡层由本领域技术人员已知的电子阻挡材料形成,例如TCTA。

[0075] 在一个优选的实施方案中,本发明的有机发光器件包含电子注入层。该电子注入层可优选地置于阴极和发光层之间。电子注入层由本领域技术人员已知的电子注入材料形成。所述电子注入层可使用例如电子接受有机化合物来形成。此处,作为电子接受有机化合物,可使用已知的任意的化合物,而没有特别的限制。作为此类有机化合物,可使用:多环化合物,例如对三联苯或四联苯或其衍生物;多环烃化合物,例如萘、并四苯、茈、六苯并苯、屈、葱、二苯基葱或菲,或其衍生物;或杂环化合物,例如,菲咯啉、红菲绕啉、菲啶、吡啶、喹啉、喹喔啉或吩嗪,或其衍生物。还可使用无机物来形成,包括但不限于,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅或其合金;LiF、LiO₂、LiCoO₂、NaCl、MgF₂、CsF、CaF₂、BaF₂、NaF、RbF、CsCl、Ru₂CO₃、YbF₃等;以及具有多层结构的材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al等。

[0076] 在一个优选的实施方案中,本发明的有机发光器件包含电子传输层。该电子传输层可优选地置于电子注入层和发光层之间,或阴极与发光层之间。电子传输层由本领域技术人员已知的电子传输材料形成。电子传输材料是一种能够容易地接收来自阴极的电子并将所接收的电子转移至发光层的材料。优选具有高电子迁移率的材料。电子传输材料的具体实例包括,但不限于,8-羟基喹啉铝络合物;包含Alg₃的复合物;有机自由基化合物;以及羟基黄酮金属络合物;以及TPBi。

[0077] 在一个优选的实施方案中,本发明的有机发光器件还包含空穴阻挡层。该空穴阻挡层可优选地置于电子传输层与发光层之间,或电子注入层与发光层之间,或者置于阴极与发光层之间。所述空穴阻挡层为通过阻止注入的空穴穿过发光层到达阴极的层,且通常可在与空穴注入层相同的条件下形成。其具体实例包括噻二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物、BCP、铝复合物等,但不限于此。

[0078] 在一个优选的实施方案中,空穴阻挡层可与电子传输层为同一层。

[0079] 此外,根据本说明书的一个实施方案,有机发光器件还可包括基底。具体而言,在有机发光器件中,第一电极或第二电极可提供于基底上。对于基底,没有特别的限制。所述

基底刚性的基底,例如玻璃基底,也可以为柔性的基底,例如柔性薄膜形玻璃基底、塑料基底或膜形基底。

[0080] 本发明的有机发光器件可使用本领域中已知的相同材料和方法进行生产。例如,可通过在基底上依序沉积第一电极、一个或多个有机材料层和第二电极来制造本发明的有机发光器件。具体而言,有机发光器件可通过以下步骤进行生产:使用物理气相沉积(PVD)法(例如溅镀或电子束蒸镀)将金属、导电金属氧化物或其合金沉积在基底上以形成阳极;在阳极上形成包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层和电子传输层的有机材料层;随后在其上沉积可用于形成阴极的材料。此外,还可通过在基底上依序沉积阴极材料、一个或多个有机材料层和阳极材料来制造有机发光器件。此外,在制造有机发光器件期间,除了物理气相沉积法,还可使用溶液涂布法将本发明的有机发光复合材料制成有机材料层。如本说明书中所用,术语“溶液涂布法”意指旋转涂布、浸渍涂布、刮刀涂布、喷墨印刷、网印、喷涂、辊式涂布等,但不限于此。

[0081] 关于各个层的厚度,没有特定的限制,本领域技术人员可根据需要和具体情况决定。

[0082] 在一个优选的实施方案中,发光层以及任选地空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层以及电子传输层、电子注入层的厚度分别为0.5至150nm,优选1至100nm。

[0083] 在一个优选的实施方案中,发光层的厚度为20至80nm,优选30至60nm。

[0084] 包含本发明的有机发光复合材料的有机发光器件的优点在于,器件效率更高、器件电压更低、色纯度高、寿命长。

[0085] 此外,又一方面,本发明还涉及如上所述的本发明的有机发光复合材料用于有机电子器件例如有机发光器件和有机太阳能电池等的用途。

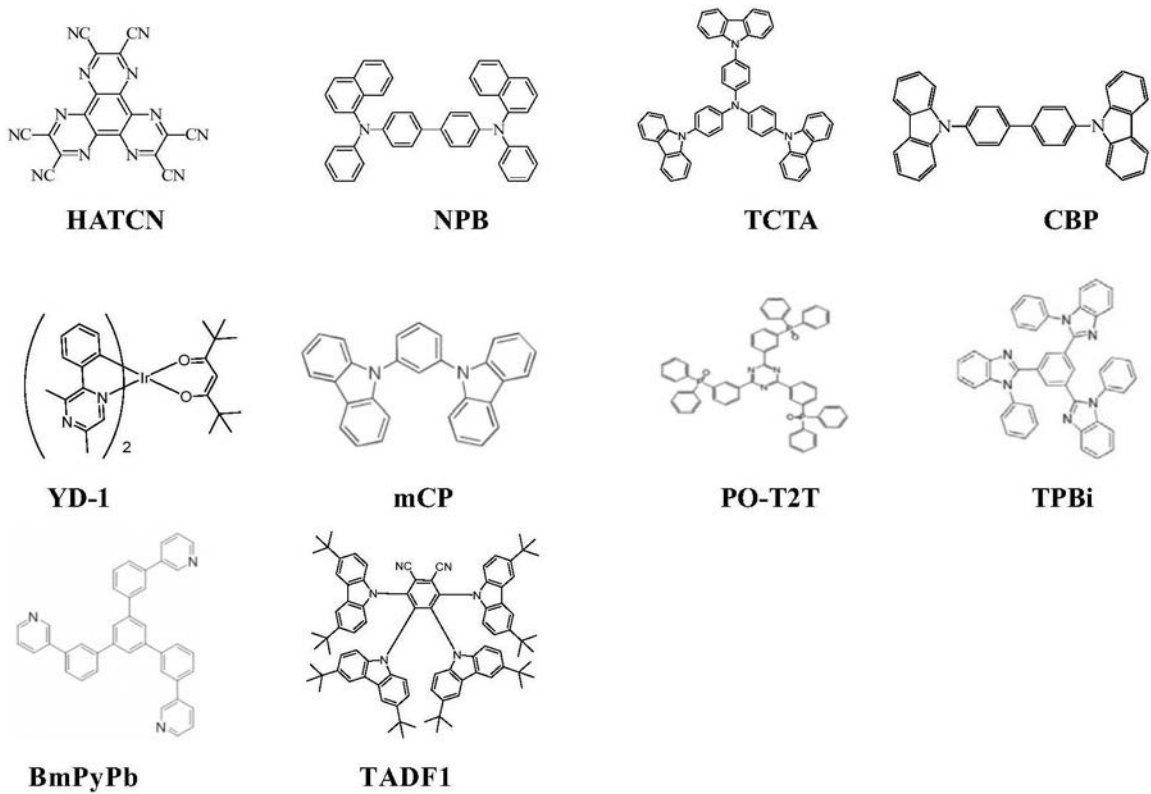
[0086] 实施例

[0087] 下文将参考制备实施例对本发明进行更详细地描述,但本发明的范围不受这些制备实施例的限制。

[0088] 在实施例和对比例中所使用的各种材料均是市售可得的,或可通过本领域技术人员已知的方法获得。

[0089] 相关材料的分子结构式如下所示:

[0090]



[0091] 其中各物质的能级关系为:

[0092] mCP:HOMO为6.1eV,LUMO为2.4eV, S_1 为3.47eV, T_1 为2.90eV;[0093] PO-T2T:HOMO为6.98eV,LUMO为3.22eV, S_1 为3.51eV, T_1 为2.96eV;[0094] TCTA:HOMO为5.8eV,LUMO为2.4eV, S_1 为3.12eV, T_1 为2.78eV;[0095] BmPyPb:HOMO为6.4eV,LUMO为2.7eV, S_1 为3.45eV, T_1 为2.70eV;[0096] TADF1:HOMO为5.6eV,LUMO为3.2eV, S_1 为2.26eV, T_1 为2.13eV;

[0097] TADF1的发光半峰宽在约60nm;

[0098] 两种具体的激基复合物主体材料的能级测量如下:

[0099]

	S_1 (eV)	T_1 (eV)	ΔE_{st} (eV)
--	------------	------------	----------------------

[0100]

mCP: PO-T2T	2.698	2.688	0.01
TCTA: BmPyPb	2.72	2.69	0.03

[0101] 测量方法:在真空蒸镀腔中制备上述材料的混合单膜,之后分别测量上述单膜的常温PL光谱以及低温PL光谱。常温PL光谱通过325nm的激光光源照射样品表面,检测其出射光获得激发光谱峰值波长。低温PL光谱,通过将样品冷却到35K,通过用325nm的激光光源照射样品表面,检测其出射光获得激发光谱峰值波长。之后通过公式 $E=1240/\lambda$ 换算出 S_1 、 T_1 ,得出 ΔE_{st} 的值。

[0102] 对比例1:

[0103] 器件结构如图1所示,器件具体制备过程如下:

[0104] 清洗透明玻璃基板层1上的ITO阳极层2,分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;将ITO玻璃基板干燥处理后,置于真空腔体内,待真空度小于 2×10^{-6} Torr,在ITO阳极层2上,蒸镀膜厚为10nm的HATCN,该层为空穴注入层3;接着,蒸镀50nm厚的NPB,该层作为空穴传输层4;接着蒸镀10nm厚的TCTA,该层作为电子阻挡层5;进一步,蒸镀40nm的发光层6:其中,以CBP作为主体材料,YD-1作为绿光磷光掺杂染料,按照主体材料与掺杂染料的质量百分比,通过膜厚仪进行速率控制;在发光层6之上,进一步的蒸镀厚度为45nm的TPBi,这层有机材料作为空穴阻挡/电子传输层7;在空穴阻挡/电子传输层7之上,真空蒸镀厚度为1nm LiF,该层为电子注入层8;在电子注入层8之上,真空蒸镀阴极Al(100nm),该层为阴极电极层9。

[0105] 测量器件的IVL数据、光亮度衰减寿命,其结果见表2所示,其中外量子效率通过积分球(L5000)测试系统测试,LT90寿命使用OLED寿命测试仪(M6000)测定。

[0106] 对比例2-5

[0107] 按照与上述对比例1相同的方法完成电致发光器件的制作后,测量器件的IVL数据、光亮度衰减寿命其结果见表2所示。与对比例1所不同的是,实施例中各个功能层材料以及掺杂材料的浓度发生了变化。

[0108] 从表中数据可以看到,对比例4-5与对比例1-3相比,采用上述两种材料搭配形成激基复合物作为主体材料,并且以传统磷光材料作为客体,器件效率相比传统的主体材料得到明显提高。推测其原因是传统主体材料的单线态和三线态能级相差较大,主客体材料之间能量传导效率相对较低,造成器件效率降低;激基复合物主体相对于单主体材料,能级得到重新分配,单线态能级和三线态能级较为接近,且三线态能级降低,主客体之间的能量传递更加充分,器件效率相应得到提高。同时,由于主体材料由给体和受体材料构成,载流子在注入的时候直接注入到给体的HOMO和受体的LUMO,不需要像传统主体材料注入到主体的HOMO和LUMO,这样使得载流子注入更为容易,器件电压更低。

[0109] 对比例6-8

[0110] 以与上述对比例1相同的方法制备了不同主体材料掺杂热活化延迟荧光材料的有机电致发光器件。器件结构如图1所示。器件的结构与性能如表1和表2所示。

[0111] 实施例1-6

[0112] 以与上述对比例1相同的方法制备了不同主体材料掺杂热活化延迟荧光材料的有机电致发光器件。器件结构如图1所示。器件的结构与性能如表1和表2所示。

[0113] 从表中数据可以看到,实施例1-6与对比例1-8相比,采用上述两种材料搭配形成激基复合物作为主体材料,并且以热活化延迟荧光材料作为客体,器件效率相比传统的主体材料得到明显提高。推测其主要原因是电子给体与受体在形成激基复合物主体材料时,能级得到重新分配,相对于传统的主体材料,在保证主客体之间能量能够有效传递的同时,一般都具有较窄的带隙,使得激基复合物与其两侧的空穴传输层以及电子传输层之间具有较小的注入势垒,可以减小器件的开启电压。其次,通过电子给体和电子受体材料组成的激基复合物主体材料,利用分子间的CT态可以有效的拉近单线态和三线态之间的距离,实现主体材料三线态到单线态的反系间窜越,同时使用热活化延迟荧光材料作为客体材料,可以实现从主体材料到客体材料100%的能量转移,获得高效率、高色纯度的有机电致发光器件。而且,激基复合物可以轻易的实现平衡载流子传输的特性,减小激子淬灭效应,有效的

提高器件的效率和寿命。进一步的通过调整主客体掺杂浓度可以发现,客体掺杂最优掺杂质量比例在12%左右。掺杂浓度较低时,主客体能量传递可能不充分,导致能量不能够得到充分利用;掺杂浓度过高,容易导致分子集聚,产生三线态-三线态淬灭,影响器件效率和寿命。

[0114] 从表中数据还可以看到,实施例1-6与对比例4-5相比,通过使用激基复合物作为主体材料,以热活化延迟荧光染料作为发光材料所制备的有机电致发光器件相比于传统磷光材料所制备的器件具有更好的器件效率、较长的器件寿命,主要原因是在传统磷光材料中存在重金属离子,容易导致分子集聚,产生激子淬灭效应,所以器件效率衰减较快,器件寿命偏低。

[0115] 表1

[0116]

编号	基底	阳极	空穴注入层	空穴传输层	电子阻挡层	发光层	电子传输层	电子注入层	阴极
对比例1	玻璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA(10 nm)	CBP: YD-1=100: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
对比例2	玻璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	mCP: YD-1 =100: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
对比例3	玻璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	PO-T2T: YD-1 =100: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
对比例4	玻璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	mCP: PO-T2T: YD-1=50: 50: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)

[0117]

对比 例 5	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	TCTA: BmPyPb: YD-1=50: 50: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
对比 例 6	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA(10 nm)	CBP: TADF1=100: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
对比 例 7	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	mCP: TADF1 =100: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
对比 例 8	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	PO-T2T: TADF1 =100: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
实施 例 1	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	mCP: PO-T2T: TADF1=50: 50: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
实施 例 2	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	mCP: PO-T2T: TADF1=50: 50: 12 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
实施 例 3	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	mCP: PO-T2T: TADF1 =50: 50: 18 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
实施 例 4	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	TCTA: BmPyPb: TADF1=50: 50: 6 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
实施 例 5	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	TCTA: BmPyPb: TADF1=50: 50: 12 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)
实施 例 6	玻 璃	ITO	HAT-CN (10nm)	NPB (50nm)	TCTA (10nm)	TCTA: BmPyPb: TADF1=50: 50: 18 (40nm)	TPBi (45nm)	LiF (1nm)	Al (100nm)

[0118] 表2

[0119]

器件代号	电压 (V@10mA/cm ²)	外量子效率(10mA/cm ²)	器件光谱半峰宽 (nm)	色坐标	最大外量子 效率	LT90寿命(h)
对比例 1	3.42	11%	98	0.56, 0.44	17%	90
对比例 2	3.41	12%	82	0.55, 0.44	18%	87
对比例 3	3.39	11%	85	0.55, 0.44	17%	89
对比例 4	3.02	20%	58	0.54, 0.46	21%	195
对比例 5	3.08	18%	62	0.54, 0.46	22%	192
对比例 6	3.39	14%	98	0.56, 0.44	21%	98
对比例 7	3.38	14%	82	0.55, 0.44	19%	96
对比例 8	3.41	12%	85	0.55, 0.44	18%	90
实施例 1	3.12	22%	56	0.54, 0.46	25%	196
实施例 2	3.02	23%	58	0.54, 0.46	26%	210
实施例 3	3.06	21%	56	0.54, 0.46	24%	186
实施例 4	3.08	24%	62	0.55, 0.45	26%	192
实施例 5	3.04	24%	61	0.54, 0.45	26%	206
实施例 6	3.01	22%	64	0.55, 0.45	24%	196

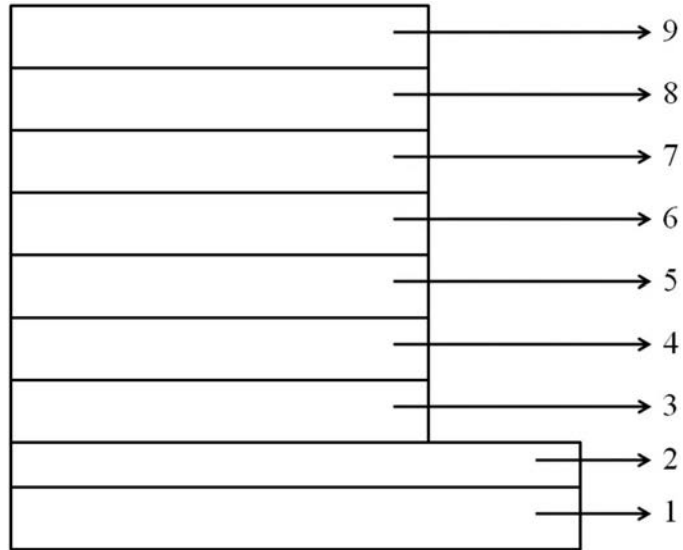


图1

专利名称(译)	有机发光复合材料以及包含其的有机发光器件		
公开(公告)号	CN109994626A	公开(公告)日	2019-07-09
申请号	CN201711477322.5	申请日	2017-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
[标]发明人	张兆超 李崇 王立春		
发明人	赵鑫栋 张兆超 李崇 王立春		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5004 H01L51/5024 H01L51/50		
代理人(译)	苏萌		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的一个目的是提供一种基于激基复合物的有机发光复合材料，其作为发光层能够提高有机电致发光器件的效率。本发明还涉及包含该有机发光复合材料的有机发光器件，以及本发明的有机发光复合材料用于有机电子器件的用途。



TADF1



TADF2



TADF3