



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105670606 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201510883588. 4

(22) 申请日 2015. 12. 04

(30) 优先权数据

10-2014-0174199 2014. 12. 05 KR

10-2015-0130953 2015. 09. 16 KR

(71) 申请人 乐金显示有限公司

地址 韩国首尔

(72) 发明人 鲁效珍 尹灵辰 尹大伟 申仁爱
金浚演

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 张培源

(51) Int. Cl.

G09K 11/06(2006. 01)

G07D 495/04(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

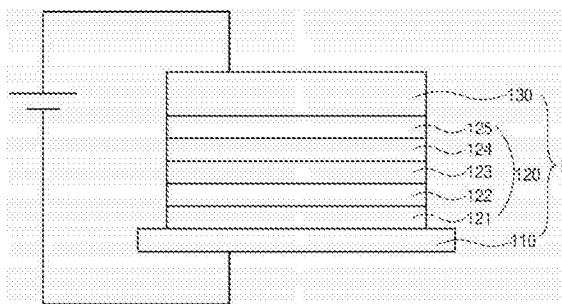
权利要求书3页 说明书27页 附图6页

(54) 发明名称

延迟荧光化合物、使用该延迟荧光化合物的
有机发光二极管和显示装置

(57) 摘要

本发明涉及延迟荧光化合物、包含所述延迟荧光化合物的有机发光二极管和显示装置。所述延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4, 5]噻吩并[2, 3-b]喹喔啉和共价键合到所述电子受体部分上的至少一个电子供体部分。所述至少一个电子供体部分共价键合到苯并[4, 5]噻吩并[2, 3-b]喹喔啉的苯环上, 选自咪唑、苯基咪唑、吡啶和苯基吡啶。所述延迟荧光化合物中的有效电荷转移改善了该化合物的发光效率。



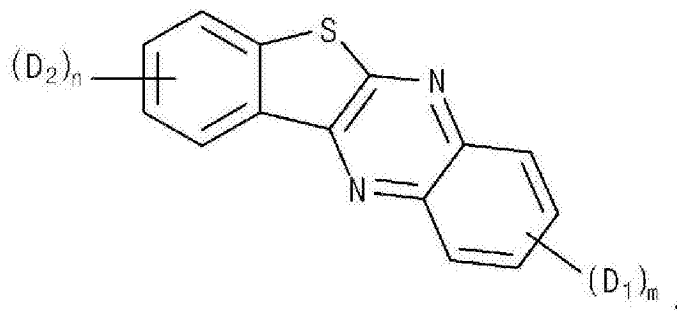
1. 一种延迟荧光化合物,其包含:

作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉;和

至少一个电子供体部分,所述至少一个电子供体部分共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上,并且选自自由咔唑、苯基咔唑、吡啶、取代吡啶、苯基吡啶和取代苯基吡啶组成的组。

2. 如权利要求1所述的延迟荧光化合物,其中,所述延迟荧光化合物由式1表示:

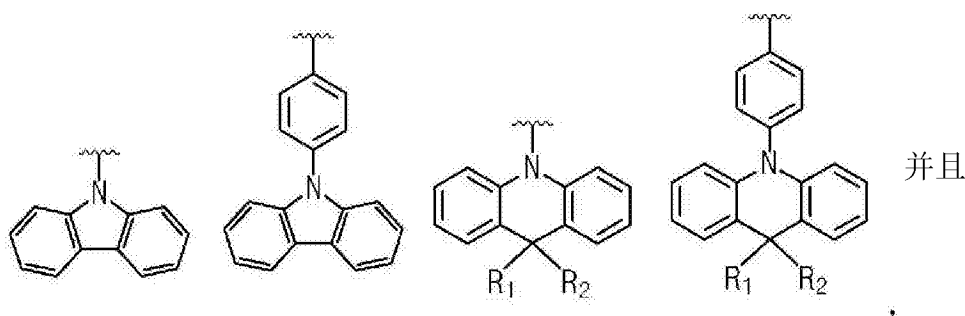
[式1]



其中,所述至少一个电子供体部分对应于(D1)_m和(D2)_n,

其中,m和n各自为0(零)~2的整数,m和n之一为0,D1和D2各自独立地选自式2:

[式2]



其中,“R₁”和“R₂”各自独立地选自C1~C10烷基。

3. 如权利要求2所述的延迟荧光化合物,其中,所述延迟荧光化合物的单重态能量与所述延迟荧光化合物的三重态能量之差小于0.3eV。

4. 一种有机发光二极管,其包含:

第一电极;

与第一电极相对的第二电极;和

在第一电极和第二电极之间的有机发光层,所述有机发光层包含延迟荧光化合物,

其中,所述延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉、和共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上的电子供体部分,所述电子供体部分选自自由咔唑、苯基咔唑、吡啶、取代吡啶、苯基吡啶和取代苯基吡啶组成的组。

5. 如权利要求4所述的有机发光二极管,其中,所述有机发光层包含空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光材料层(EML)、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL),其中,所述HIL、HTL、EML、ETL和EIL中的至少一个包含所述延迟荧光化合物。

6. 如权利要求4所述的有机发光二极管,其中,所述延迟荧光化合物的单重态能量与所述延迟荧光化合物的三重态能量之差小于0.3eV。

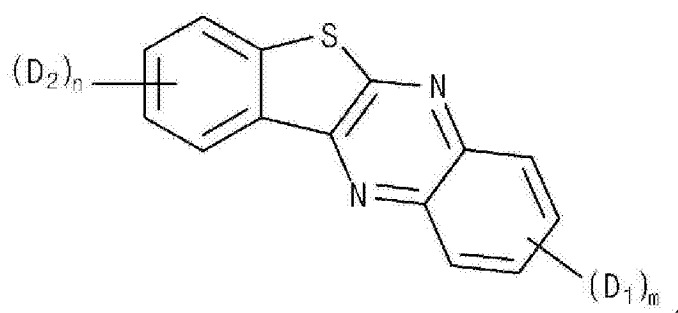
7.如权利要求4所述的有机发光二极管,其中,所述有机发光层还包含主体,所述延迟荧光化合物用作掺杂剂。

8.如权利要求7所述的有机发光二极管,其中,所述主体的最高占据分子轨道(HOMO)与所述掺杂剂的HOMO之差、或所述主体的最低未占据分子轨道(LUMO)与所述掺杂剂的LUMO之差小于0.5eV。

9.如权利要求4所述的有机发光二极管,其中,所述有机发光层还包含掺杂剂,所述延迟荧光化合物用作主体。

10.如权利要求4所述的有机发光二极管,其中,所述有机发光层还包含主体和第一掺杂剂,所述延迟荧光化合物用作第二掺杂剂,其中,第二掺杂剂的三重态能量小于所述主体的三重态能量,并大于第一掺杂剂的三重态能量。

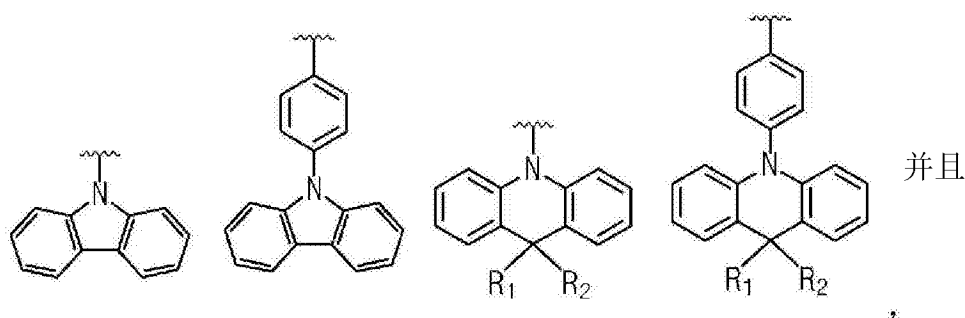
11.如权利要求4所述的有机发光二极管,其中,所述延迟荧光化合物由式1表示:
[式1]



其中,所述至少一个电子供体部分对应于(D1)_m和(D2)_n,

其中,m和n各自为0(零)~2的整数,m和n之一为0,D1和D2各自独立地选自式2:

[式2]



其中,“R₁”和“R₂”各自独立地选自C1~C10烷基。

12.一种显示装置,包含:

基板;

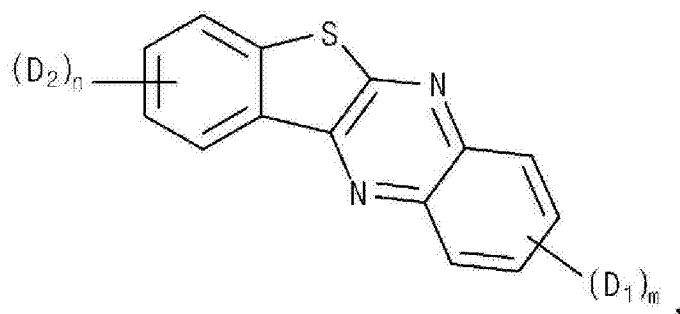
位于所述基板上的有机发光二极管,其包含第一电极、与第一电极相对的第二电极、和位于第一电极和第二电极之间的有机发光层,所述有机发光层包含延迟荧光化合物;

位于所述有机发光二极管上的封装膜;和

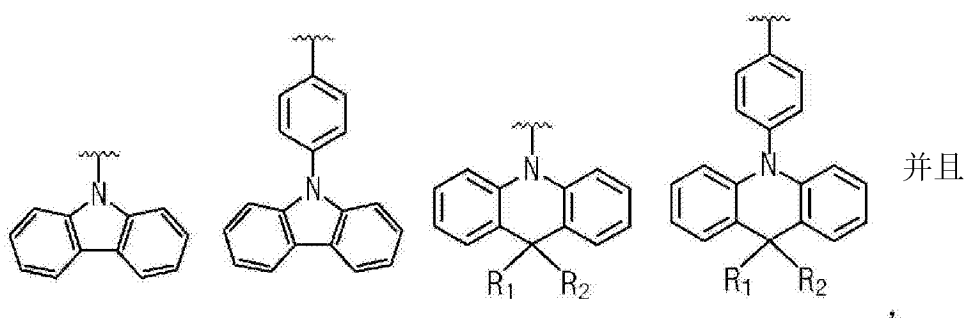
位于所述封装膜上的盖窗,

其中,所述延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉、和共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上的电子供体部分,所述电子供体部分选自由咔唑、苯基咔唑、吡啶、取代吡啶、苯基吡啶和取代苯基吡啶组成的组。

13. 如权利要求12所述的显示装置, 其中, 所述延迟荧光化合物由式1表示:
[式1]



其中, 所述至少一个电子供体部分对应于(D1)_m和(D2)_n,
其中, m和n各自为0(零)~2的整数, m和n之一为0, D1和D2各自独立地选自式2:
[式2]



其中, “R₁”和“R₂”各自独立地选自C1~C10烷基。

14. 如权利要求12所述的显示装置, 其中, 所述有机发光层包含空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光材料层(EML)、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL), 其中, 所述HIL、HTL、EML、ETL和EIL中的至少一个包含所述延迟荧光化合物。

15. 如权利要求12所述的显示装置, 其中, 所述延迟荧光化合物的单重态能量与所述延迟荧光化合物的三重态能量之差小于0.3eV。

16. 如权利要求12所述的显示装置, 其中, 所述有机发光层还包含主体, 所述延迟荧光化合物用作掺杂剂。

17. 如权利要求16所述的显示装置, 其中, 所述主体的最高占据分子轨道(HOMO)与所述掺杂剂的HOMO之差、或所述主体的最低未占据分子轨道(LUMO)与所述掺杂剂的LUMO之差小于0.5eV。

18. 如权利要求12所述的显示装置, 其中, 所述有机发光层还包含掺杂剂, 所述延迟荧光化合物用作主体。

19. 如权利要求12所述的显示装置, 其中, 所述有机发光层还包含主体和第一掺杂剂, 所述延迟荧光化合物用作第二掺杂剂, 其中, 第二掺杂剂的三重态能量小于所述主体的三重态能量, 并且大于第一掺杂剂的三重态能量。

延迟荧光化合物、使用该延迟荧光化合物的有机发光二极管 和显示装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年12月5日在韩国提交的韩国专利申请10-2014-0174199号和2015年9月16日在韩国提交的韩国专利申请10-2015-0130953号的优先权和权益,特通过引用将它们完整并入本文。

技术领域

[0003] 本发明的实施方式涉及有机发光二极管(OLED),更具体而言涉及具有优异的发光效率的延迟荧光化合物和使用该延迟荧光化合物的OLED和显示装置。

背景技术

[0004] 对于大尺寸显示装置的需求引起了作为图像显示装置的平板显示装置的发展。在平板显示装置中,OLED得到快速发展。

[0005] 在OLED中,当来自阴极(作为电子注入电极)的电子和来自阳极(作为空穴注入电极)的空穴被注入发光材料层时,电子和空穴复合并变得消失,使得从OLED发光。柔性基板,例如塑料基板,可以用作OLED的基板,OLED具有优异的驱动电压、能耗和色纯度等特性。

[0006] OLED包含位于基板上作为阳极的第一电极、与第一电极相对的作为阴极的第二电极和位于其间的有机发光层。

[0007] 为了改善发光效率,有机发光层可以包含依次层叠在第一电极上的空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光材料层(EML)、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)。

[0008] 空穴由第一电极经HIL和HTL转移到EML中,电子由第二电极经EIL和ETL转移到EML中。

[0009] 电子和空穴在EML中复合产生激子,激子由激发态跃迁到基态从而发光。

[0010] EML的发光材料的外量子效率(η_{ext})可以表示为:

[0011] $\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \Gamma \times \Phi \times \eta_{\text{out-coupling}}$

[0012] 在上式中,“ η_{int} ”为内量子效率,“ Γ ”为电荷平衡系数,“ Φ ”为辐射量子效率,“ $\eta_{\text{out-coupling}}$ ”为取出效率。

[0013] 电荷平衡系数“ Γ ”指的是产生激子的空穴和电子之间的平衡。通常,假定空穴和电极1:1匹配,则电荷平衡系数的值为“1”。辐射量子效率“ Φ ”为关于发光材料的有效发光效率的值。在主体-掺杂剂体系中,辐射量子效率取决于掺杂剂的荧光量子效率。

[0014] 内量子效率“ η_{int} ”是产生光的激子与由空穴和电子复合产生的激子之比。在荧光化合物中,内量子效率的最大值为0.25。当空穴和电子复合产生激子时,单重态激子与三重态激子之比根据自旋结构为1:3。不过,在荧光化合物中,仅有三重态除外的单重态激子参与发光。

[0015] 取出效率“ $\eta_{\text{out-coupling}}$ ”是显示装置发出的光与EML发出的光之比。当在热蒸发方法中沉积各向同性化合物形成薄膜时,发光材料随机取向。在此情况下,显示装置的取出效率

可以假定为0.2。

[0016] 因此,包含荧光化合物作为发光材料的OLED的最大发光效率小于约5%。

[0017] 为了克服荧光化合物的发光效率的缺点,对于OLED已开发出单重态激子和三重态激子二者都参与发光的磷光化合物。

[0018] 引进并发展了具有较高效率的红色和绿色磷光化合物。不过,没有满足发光效率和可靠性的要求的蓝色磷光化合物。

发明内容

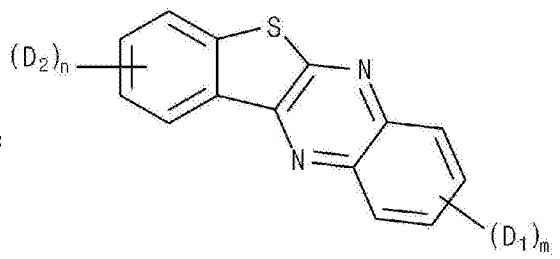
[0019] 因此,实施方式涉及延迟荧光化合物和使用该化合物的OLED和显示装置,其基本上消除了由于现有技术的限制和缺点导致的一个或多个问题。

[0020] 本发明的实施方式的一个目的是提供具有高发光效率的延迟荧光化合物。

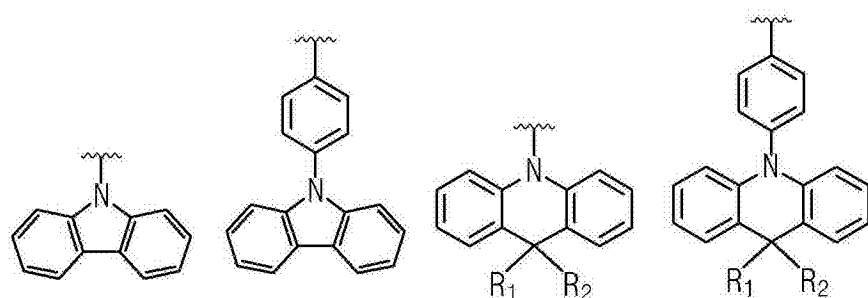
[0021] 本发明的实施方式的另一目的是提供具有改善的发光效率的OLED和显示装置。

[0022] 本发明的其他特征和优点将在后续的说明中阐述,部分将根据该说明而变得清楚,或者可通过实施本发明而领会。本发明的目的和其他优点将由撰写的说明书和其权利要求以及附图中具体指出的结构实现和达到。

[0023] 为了实现这些和其他优点以及根据本文体现和泛泛地说明的本发明的实施方式的用途,实施方式涉及一种延迟荧光化合物,其包含:作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉;和结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上并选自咔唑、苯基咔唑、吡啶和苯基吡啶的电子供体部分。



[0024] 实施方式还涉及式1的延迟荧光化合物:

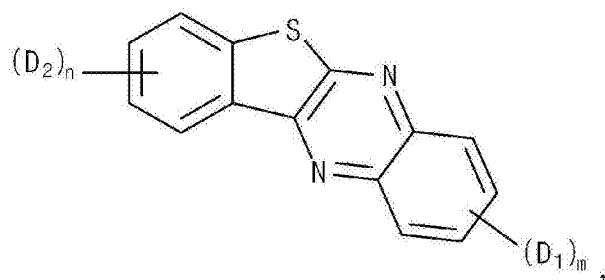


其中,“R₁”和“R₂”各自独

立地选自C1~C10烷基。

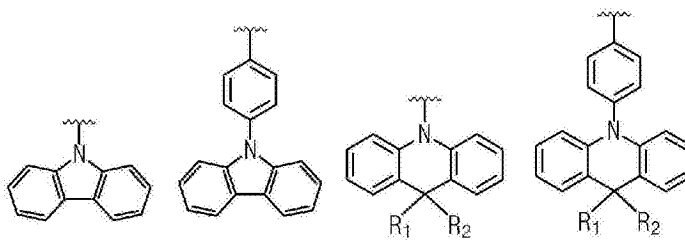
[0025] 实施方式还涉及一种有机发光二极管,其包含:第一电极;与第一电极相对的第二电极;和在第一和第二电极之间并且包含延迟荧光化合物的有机发光层,其中,延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉和结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上并选自咔唑、苯基咔唑、吡啶和苯基吡啶的电子供体部分。

[0026] 实施方式还涉及一种有机发光二极管,其包含:第一电极;与第一电极相对的第二电极;和在第一和第二电极之间并且包含式1的延迟荧光化合物的有机发光层:



其中,m和n各自为0(零)~2的整数,m和n之一

为0,其中,D₁和D₂各自独立地选自式2:

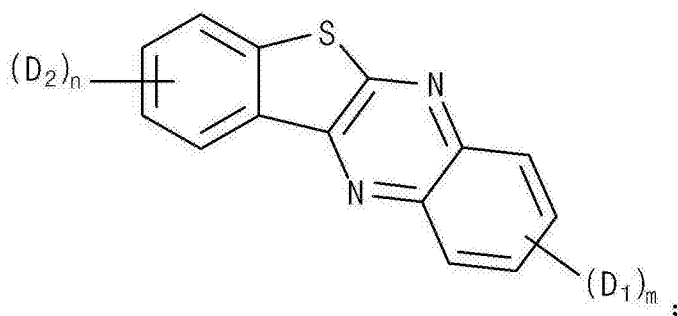


其中,“R₁”和“R₂”各自独立地选自C₁~C₁₀烷基。

[0027] 实施方式还涉及一种显示装置,其包含:基板;位于基板上的有机发光二极管,有机发光二极管包含第一电极、与第一电极相对的第二电极和在第一和第二电极之间并且包含延迟荧光化合物的有机发光层;位于所述有机发光二极管上的封装膜;和位于所述封装膜上的盖窗,其中,所述延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉和结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上并选自咪唑、苯基咪唑、吡啶和苯基吡啶的电子供体部分。

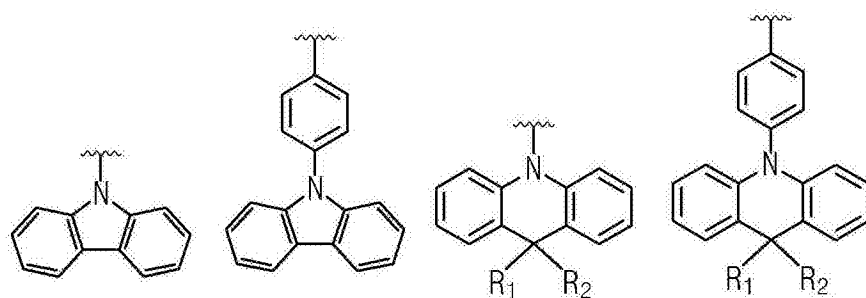
[0028] 实施方式还涉及一种显示装置,其包含:基板;位于基板上的有机发光二极管,有机发光二极管包含第一电极、与第一电极相对的第二电极和在第一和第二电极之间并包含

式1的延迟荧光化合物的有机发光层:



位

于所述有机发光二极管上的封装膜;和位于所述封装膜上的盖窗,其中,m和n各自为0(零)~2的整数,m和n之一为0,其中,D₁和D₂各自独立地选自式2:



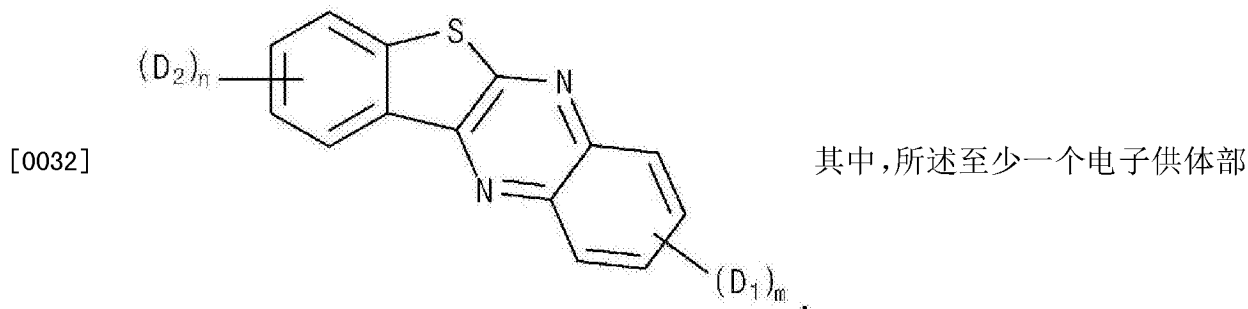
其中,“R₁”和“R₂”各自独

立地选自C1~C10烷基。

[0029] 实施方式还涉及一种延迟荧光化合物,其包含:作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉和共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上并选自咪唑、苯基咪唑、吡啶、取代吡啶、苯基吡啶和取代苯基吡啶由组成的组中的至少一个电子供体部分。

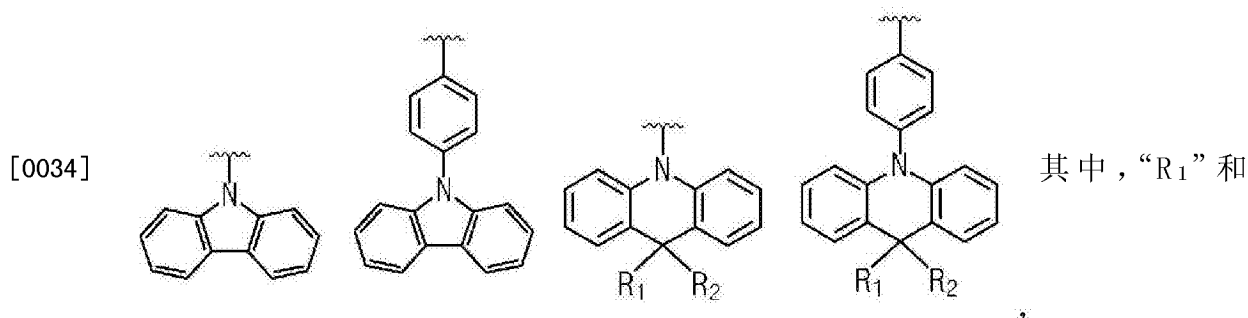
[0030] 在一个实施方式中,延迟荧光化合物由式1表示:

[0031] [式1]



分对应于 $(D_1)_m$ 和 $(D_2)_n$,其中,m和n各自为0(零)~2的整数,m和n之一为0, D_1 和 D_2 各自独立地选自式2:

[0033] [式2]



“R₂”各自独立地选自C1~C10烷基。

[0035] 在一个实施方式中,所述延迟荧光化合物的单重态能量与所述延迟荧光化合物的三重态能量之差小于0.3eV。

[0036] 实施方式还涉及一种有机发光二极管,其包含第一电极、与第一电极相对的第二电极和在第一电极与第二电极之间的有机发光层,所述有机发光层包含延迟荧光化合物。所述延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉和共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上的电子供体部分。电子供体部分选自由咪唑、苯基咪唑、吡啶、取代吡啶、苯基吡啶和取代苯基吡啶组成的组。

[0037] 在一个实施方式中,有机发光层包含空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光材料层(EML)、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)。所述HIL、HTL、EML、ETL和EIL中的至少一个包含所述延迟荧光化合物。

[0038] 在一个实施方式中,所述延迟荧光化合物的单重态能量和所述延迟荧光化合物的三重态能量之差小于0.3eV。

[0039] 在一个实施方式中,有机发光层还包含主体,所述延迟荧光化合物用作掺杂剂。

[0040] 在一个实施方式中,主体的最高占据分子轨道(HOMO)与掺杂剂的HOMO之差、或所

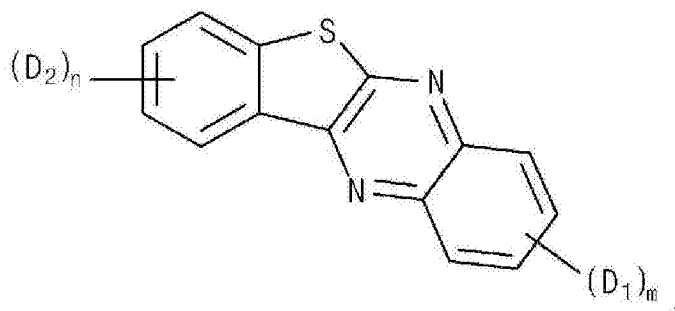
述主体的最低未占据分子轨道(LUMO)与所述掺杂剂的LUMO之差小于0.5eV。

[0041] 在一个实施方式中,有机发光层还包含掺杂剂,延迟荧光化合物用作主体。

[0042] 在一个实施方式中,有机发光层还包含主体和第一掺杂剂,延迟荧光化合物用作第二掺杂剂,其中,第二掺杂剂的三重态能量小于所述主体的三重态能量,并大于第一掺杂剂的三重态能量。

[0043] 在一个实施方式中,所述延迟荧光化合物由式1表示:

[0044] [式1]

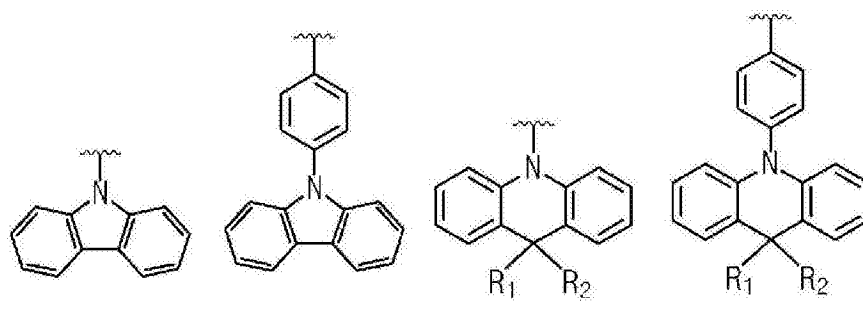


[0045]

其中,所述至少一个电子供体部

分对应于(D1)_m和(D2)_n,m和n各自为0(零)~2的整数,m和n之一为0,D1和D2各自独立地选自式2:

[0046] [式2]



[0047]

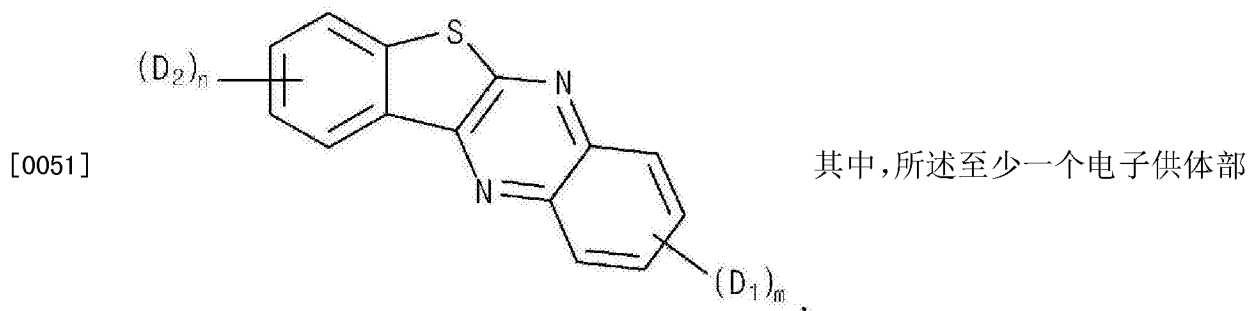
其中,“R1”和

“R2”各自独立地选自C1~C10烷基。

[0048] 实施方式还涉及一种显示装置,其包含基板、位于基板上的有机发光二极管,有机发光二极管包含第一电极、与第一电极相对的第二电极和在第一电极和第二电极之间的有机发光层,所述有机发光层包含延迟荧光化合物。显示装置还包含位于所述有机发光二极管上的封装膜和位于所述封装膜上的盖窗。所述延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉和共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上的电子供体部分。电子供体部分选自呋唑、苯基呋唑、吡啶、取代吡啶、苯基吡啶和取代苯基吡啶组成的组。

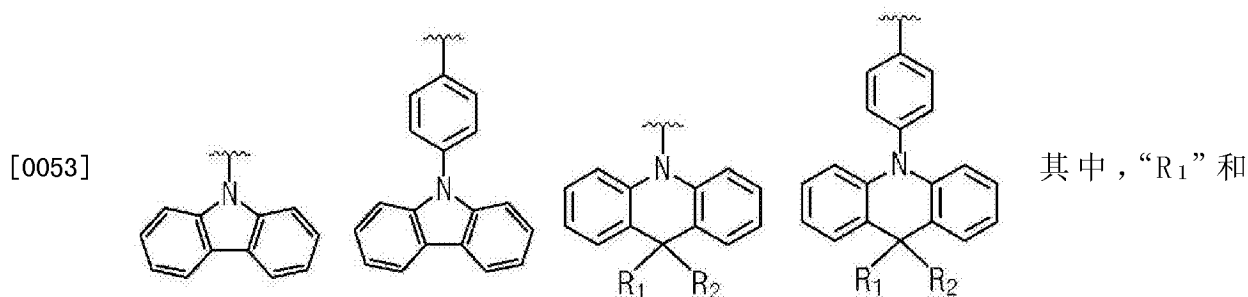
[0049] 在一个实施方式中,所述延迟荧光化合物由式1表示:

[0050] [式1]



分对应于 $(D1)_m$ 和 $(D2)_n$, m 和 n 各自为0(零)~2的整数, m 和 n 之一为0, $D1$ 和 $D2$ 各自独立地选自式2:

[0052] [式2]



“ R_2 ”各自独立地选自C1~C10烷基。

[0054] 在一个实施方式中,有机发光层包含空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光材料层(EML)、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)。所述HIL、HTL、EML、ETL和EIL中的至少一个包含所述延迟荧光化合物。

[0055] 在一个实施方式中,所述延迟荧光化合物的单重态能量和所述延迟荧光化合物的三重态能量之差小于0.3eV。

[0056] 在一个实施方式中,有机发光层还包含主体,延迟荧光化合物用作掺杂剂。

[0057] 在一个实施方式中,主体的最高占据分子轨道(HOMO)与掺杂剂的HOMO之差、或所述主体的最低未占据分子轨道(LUMO)与所述掺杂剂的LUMO之差小于0.5eV。

[0058] 在一个实施方式中,有机发光层还包含掺杂剂,延迟荧光化合物用作主体。

[0059] 在一个实施方式中,有机发光层还包含主体和第一掺杂剂,延迟荧光化合物用作第二掺杂剂。第二掺杂剂的三重态能量小于所述主体的三重态能量,并大于第一掺杂剂的三重态能量。

[0060] 应理解,前述一般说明和以下详细说明均是示例并且是解释性的,意图是提供要求保护的发明的进一步说明。

附图说明

[0061] 为了提供对本发明的进一步理解而提供附图,并且附图构成本说明书的一部分。附图阐述本发明的实施方式,并与说明书一起解释本发明的原理。

[0062] 图1是描绘根据本公开的延迟荧光化合物的发光机理的图示。

[0063] 图2A和2B分别显示本公开的化合物1的HOMO和LUMO的分布。

[0064] 图3A和3B分别显示本公开的化合物2的HOMO和LUMO的分布。

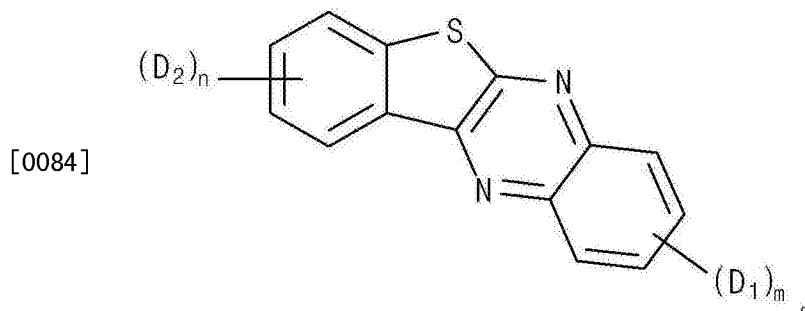
- [0065] 图4A和4B分别显示本公开的化合物3的HOMO和LUMO的分布。
- [0066] 图5A和5B分别显示本公开的化合物4的HOMO和LUMO的分布。
- [0067] 图6A和6B分别显示本公开的化合物5的HOMO和LUMO的分布。
- [0068] 图7A和7B分别显示本公开的化合物6的HOMO和LUMO的分布。
- [0069] 图8A和8B分别显示本公开的化合物7的HOMO和LUMO的分布。
- [0070] 图9A和9B分别显示本公开的化合物8的HOMO和LUMO的分布。
- [0071] 图10A和10B分别显示本公开的化合物9的HOMO和LUMO的分布。
- [0072] 图11A和11B分别显示本公开的化合物10的HOMO和LUMO的分布。
- [0073] 图12A和12B分别显示本公开的化合物11的HOMO和LUMO的分布。
- [0074] 图13A和13B分别显示本公开的化合物12的HOMO和LUMO的分布。
- [0075] 图14A和14B分别显示本公开的化合物13的HOMO和LUMO的分布。
- [0076] 图15A和15B分别显示本公开的化合物14的HOMO和LUMO的分布。
- [0077] 图16A和16B分别显示本公开的化合物15的HOMO和LUMO的分布。
- [0078] 图17A和17B分别显示本公开的化合物16的HOMO和LUMO的分布。
- [0079] 图18A~18C是显示根据本公开的延迟荧光化合物的延迟荧光性质的图。
- [0080] 图19是根据本公开的OLED的示意性剖视图。

具体实施方式

[0081] 现将详细参照示例实施方式,其实例在附图中有阐述。

[0082] 本公开的延迟荧光具有以下式1给出的带电子受体部分和电子供体部分的结构,电子受体部分为苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉,电子供体部分结合或共价键合(或连接)到电子受体部分:

[0083] [式1]

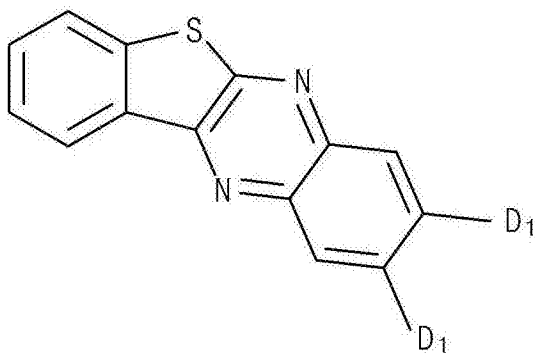


[0085] 即,电子供体部分“D₁”和“D₂”结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯环上。

[0086] 在式1中,“m”和“n”各自为0(零)~2的整数,“m”和“n”之一为0。如式2-1所示,两个电子供体部分“D₁”可以结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的喹喔啉部分的苯环上的第二位和第三位。如式2-2所示,一个电子供体部分“D₁”可以结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的喹喔啉部分的6位和7位。如式2-3所示,两个电子供体部分“D₂”可以结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯并噻吩部分的5位和6位。如式2-4所示,一个电子供体部分“D₂”可以结合或共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉的苯并噻吩部分的6位。

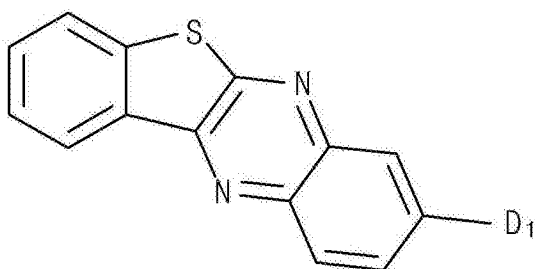
[0087] [式2-1]

[0088]



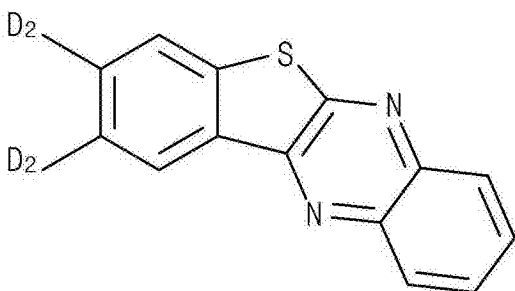
[0089] [式2-2]

[0090]



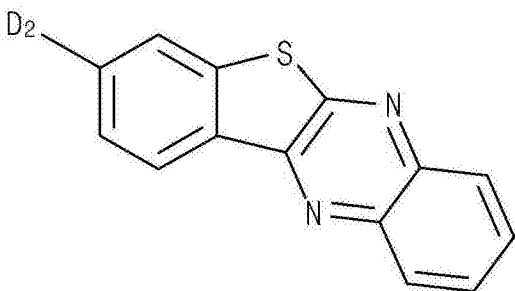
[0091] [式2-3]

[0092]



[0093] [式2-4]

[0094]

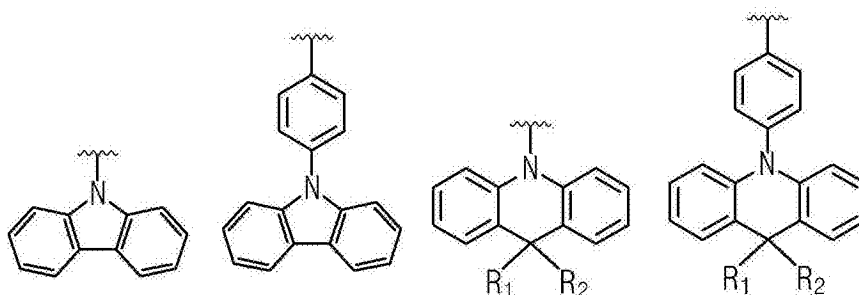


[0095] 在式1中,电子供体部分“D₁”和“D₂”各自选自呋唑、苯基呋唑、吡啶、取代吡啶、苯基吡啶和取代苯基吡啶。取代吡啶指的是具有选自由烷基或取代烷基组成的组中的1个以上取代基的吡啶基。取代苯基吡啶指的是具有选自由烷基或取代烷基组成的组中的1个以上取代基的苯基吡啶基。例如,

[0096] 在式1中,电子供体部分“D₁”和“D₂”各自可以选自式3:

[0097] [式3]

[0098]



[0099] 在式3中,“R₁”和“R₂”各自独立地选自C1烷基~C10烷基。

[0100] 在延迟荧光化合物中,作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉和电子供体部分在分子中结合或共价键合或连接,使得在分子中容易发生电荷转移,改善发光效率。电子供体部分的特征可以为将电子给予或部分转移到另一个化学实体的化学实体。

[0101] 即,由于本发明的延迟荧光化合物包含电子供体部分和电子受体部分,在分子中容易发生电荷转移,改善发光效率。另外,三重态的激子用于发光,发光效率进一步改善。

[0102] 由于作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉具有强电子接受性并且电子供体部分结合或共价键合到电子受体部分,用于发光的三重态激子的比率增大。另外,由于为呋唑或吡啶的电子供体部分和作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹喔啉形成大二面角,发光的红移问题得到避免或最小化。

[0103] 在本公开的延迟荧光化合物中,电子供体部分和电子受体部分在分子中结合或连接或共价键合,使得最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的重叠减少。结果,产生电荷转移复合物,延迟荧光化合物的发光效率改善。

[0104] 参见图1,其是描绘根据本公开的延迟荧光化合物的发光机理的图示,三重态激子以及单重态激子参与发射,使得发光效率改善。

[0105] 即,三重态激子被场激活,三重态激子和单重态激子转移为中间态“I₁”并跃迁到基态“So”从而发光。换言之,单重态“S₁”和三重态“T₁”跃迁到中间态“I₁”(S₁→I₁←T₁),中间态“I₁”的单重态激子和三重态激子参与发射,使得发光效率改善。具有上述发光机理的化合物可以被称为场激活延迟荧光(FADF)化合物。

[0106] 在现有技术荧光化合物中,由于HOMO和LUMO遍布整个分子分散,因此HOMO和LUMO的互变不可能。(选择定则)

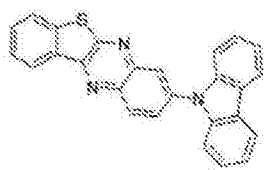
[0107] 不过,在FADF化合物中,由于分子中HOMO和LUMO之间的重叠较小,因此HOMO和LUMO之间的相互作用较小。因此,一个电子的自旋状态的变化并不影响其他电子,产生并不符合选择定则的新电荷转移带。

[0108] 而且,由于电子供体部分和电子受体部分在分子中在空间上相互隔开,因此在极化状态下产生偶极矩。在极化状态偶极矩中,HOMO和LUMO之间的相互作用进一步减小,使得发射机理并不符合选择定则。因此,在FADF化合物中,可以产生从三重态“T₁”和单重态“S₁”到中间态“I₁”的跃迁,使得三重态激子可以参与发射。

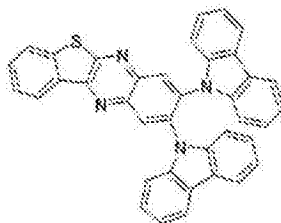
[0109] 当OLED被驱动时,产生25%单重态“S₁”激子和75%三重态“T₁”激子到中间态“I₁”的系间跃迁(系间窜越),中间态“I₁”的单重态和三重态激子跃迁到基态从而发光。结果,FADF化合物具有100%的理论量子效率。

[0110] 例如,式1中的延迟荧光化合物可以为式4中的化合物之一。

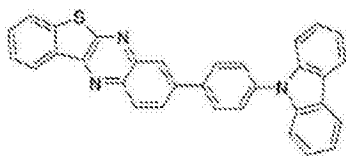
[0111] [式4]



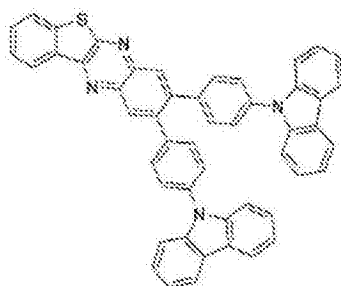
化合物 1



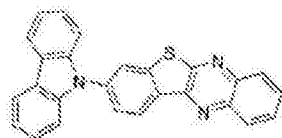
化合物 2



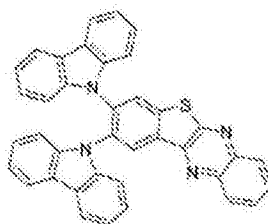
化合物 3



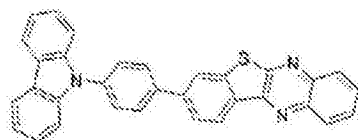
化合物 4



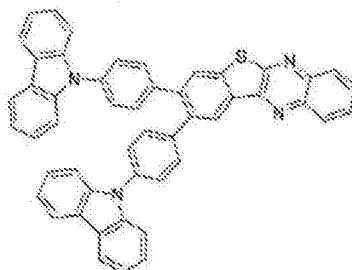
化合物 5



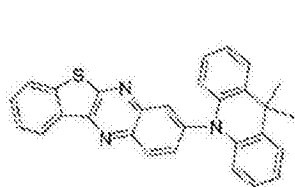
化合物 6



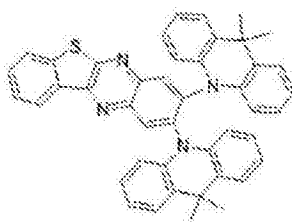
化合物 7



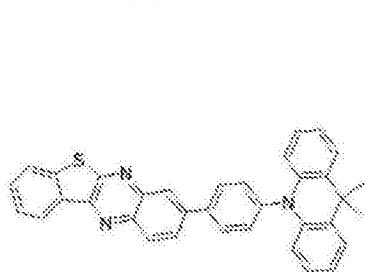
化合物 8



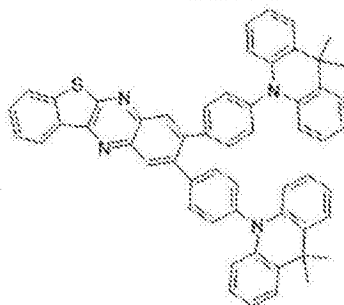
化合物 9



化合物 10

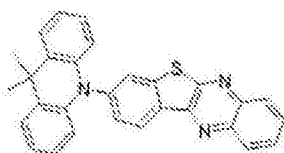


化合物 11

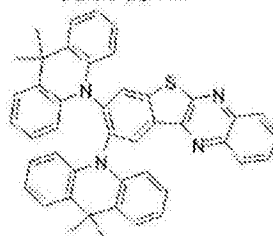


化合物 12

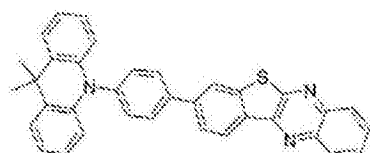
[0113]



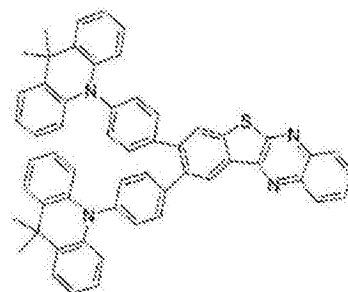
化合物 13



化合物 14



化合物 15



化合物 16

[0114] 本公开的延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹啉和为咔唑、苯基咔唑、吡啶或苯基吡啶的电子供体部分,使得发光效率提高,色纯度改善。

[0115] 化合物1~16的的HOMO、LUMO和能带间隙列于表1,化合物1~16的HOMO和LUMO的分布示于图2A~17B。

[0116] 表1

[0117]

	HOMO	LUMO	带隙
化合物I	-5.45	-1.62	3.83
化合物2	-5.45	-1.65	3.80
化合物3	-5.37	-1.55	3.82

化合物4	-5.36	-1.53	3.83
化合物5	-5.49	-1.42	4.07
化合物6	-5.43	-1.52	3.91
化合物7	-5.40	-1.35	4.05
化合物8	-5.36	-1.54	3.82
化合物9	-5.35	-1.63	3.72
化合物10	-5.38	-1.67	3.71
化合物11	-5.29	-1.52	3.77
化合物12	-5.27	-1.50	3.77
化合物13	-5.41	-1.44	3.97
化合物14	-5.39	-1.54	3.85
化合物15	-5.35	-1.30	4.05
化合物16	-5.39	-1.51	3.88

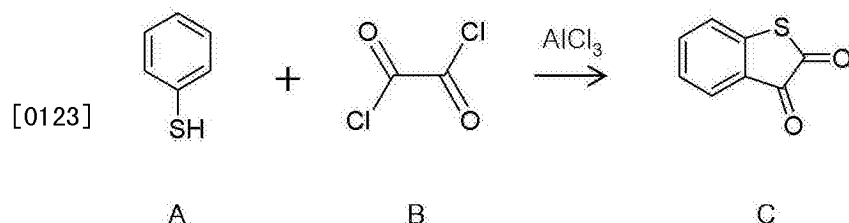
[0118] 如表1和图2A~17B所示,本公开的延迟荧光化合物具有高于3.5eV的能带间隙,容易发生HOMO和LUMO的分离。因此,在作为FADF化合物的延迟荧光化合物中,三重态激子参与发光,提供深蓝光。

[0119] 合成

[0120] 1. 化合物1的合成

[0121] (1) 化合物C

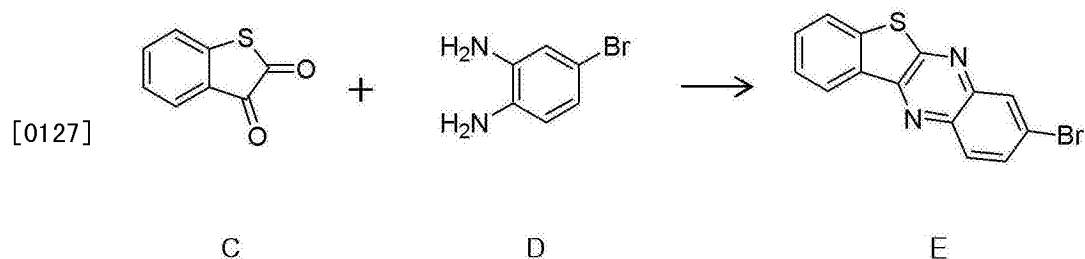
[0122] [反应式1-1]



[0124] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物A(1.0当量)放入并溶于乙醚,将溶于二氯甲烷(MC)的化合物B(1.2当量)在0℃的温度下缓慢滴入该混合物中。将混合物在室温搅拌3小时,将氯化铝(3当量)在0℃的温度下缓慢滴入该混合物中。在搅拌该混合物12小时之后,将HCl溶液(1M)缓慢放入该混合物中以完成反应并进行萃取。将所得物使用己烷过短柱,从而得到白色固体的化合物C。

[0125] (2) 化合物E

[0126] [反应式1-2]



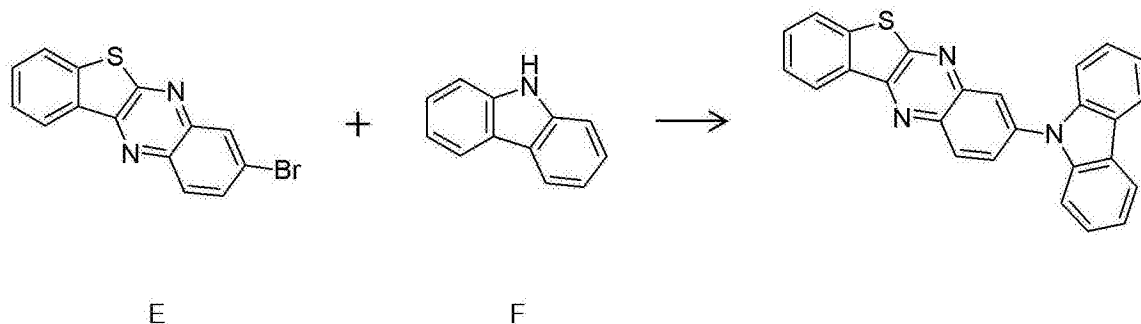
[0128] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物C(1.0当量)、化合物D(1.5当量)放入乙酸,将混合

物在90℃的温度下搅拌。16小时之后,添加水完成反应并进行萃取。通过使用MC和己烷使所得物析出,得到白色固体的化合物E。

[0129] (3)化合物1

[0130] [反应式1-3]

[0131]

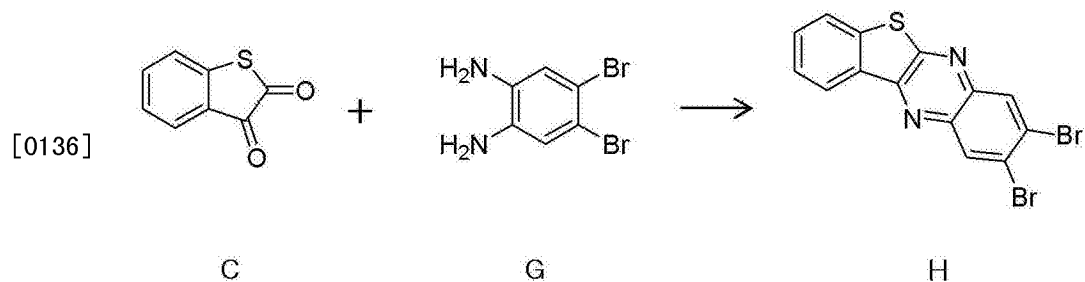


[0132] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物E(1.0当量)、化合物F(1.2当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。14小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(9:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物1。

[0133] 2. 化合物2的合成

[0134] (1)化合物H

[0135] [反应式2-1]

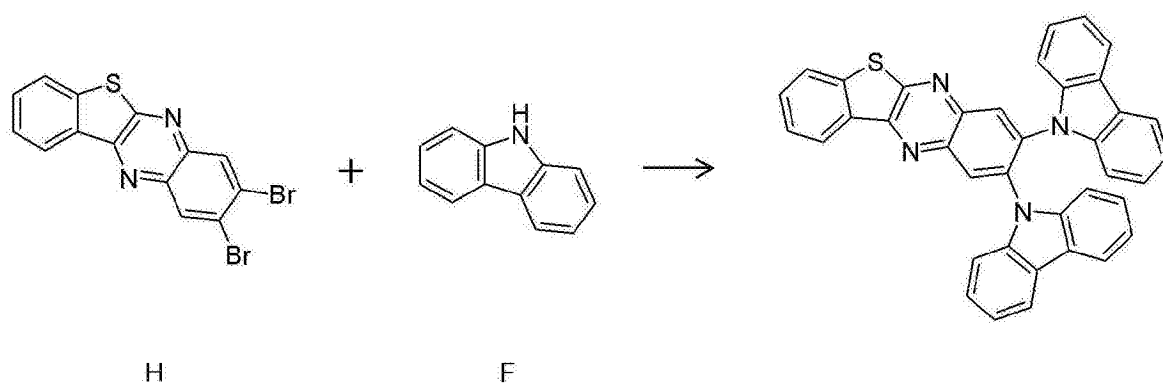


[0137] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物C(1.0当量)、化合物G(1.5当量)放入乙酸,将混合物在90℃的温度下搅拌。16小时之后,添加水完成反应并进行萃取。通过使用MC和己烷使所得物析出,得到白色固体的化合物H。

[0138] (2)化合物2

[0139] [反应式2-2]

[0140]

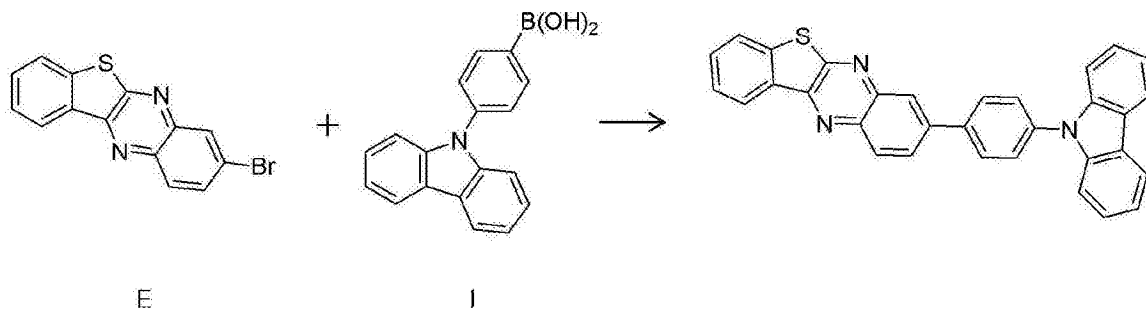


[0141] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物H(1.0当量)、化合物F(2.3当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。18小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(3:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物2。

[0142] 3. 化合物3的合成

[0143] [反应式3]

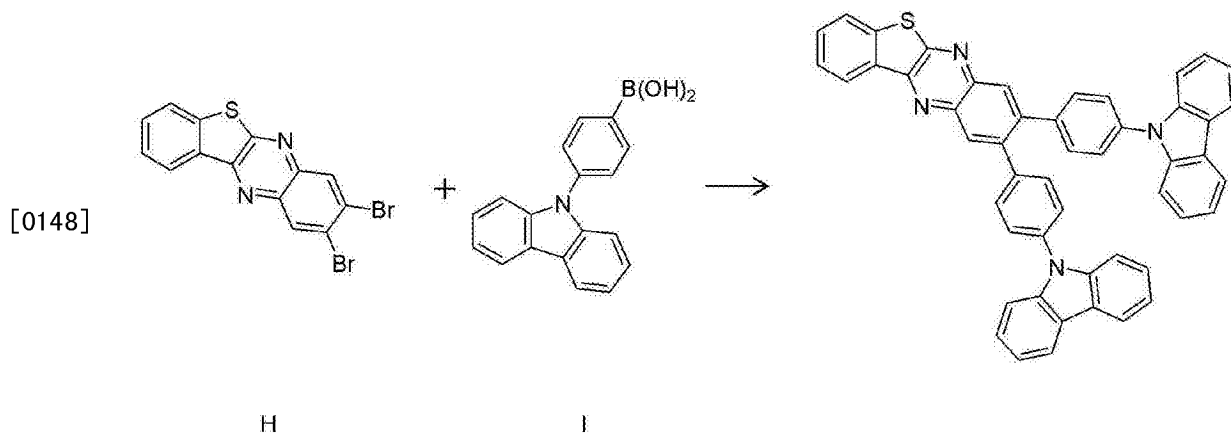
[0144]



[0145] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物E(1.0当量)、化合物I(1.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。12小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(4:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物3。

[0146] 4. 化合物4的合成

[0147] [反应式4]

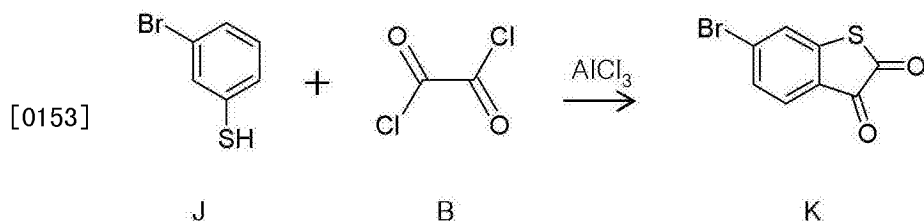


[0149] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物H(1.0当量)、化合物I(2.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。16小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和乙酸乙酯(EA)(4:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物4。

[0150] 5. 化合物5的合成

[0151] (1)化合物K

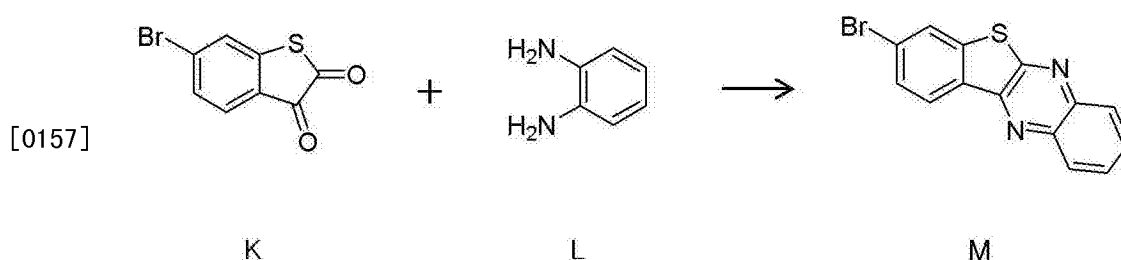
[0152] [反应式5-1]



[0154] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物J(1.0当量)放入并溶于乙醚,将溶于二氯甲烷(MC)的化合物B(1.2当量)在0℃的温度下缓慢滴入该混合物中。将混合物在室温搅拌3小时,将氯化铝(3当量)在0℃的温度下缓慢滴入该混合物中。在搅拌该混合物12小时之后,将HCl溶液(1M)缓慢放入该混合物中以完成反应并进行萃取。将所得物使用己烷过短柱,从而得到白色固体的化合物K。

[0155] (2)化合物M

[0156] [反应式5-2]

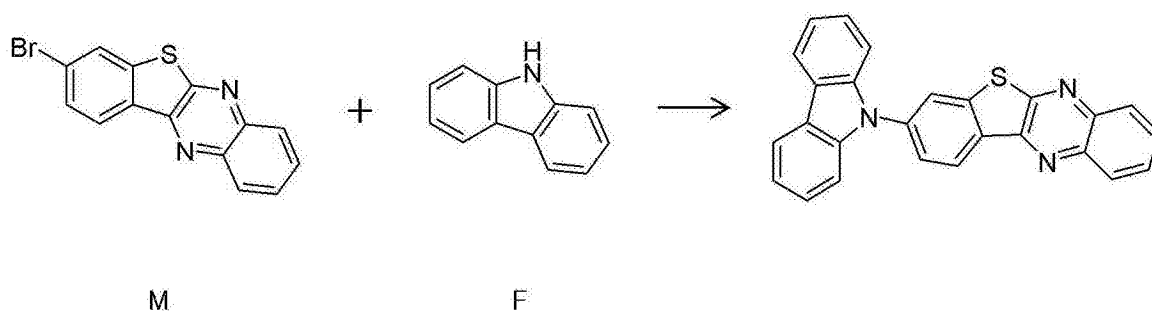


[0158] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物K(1.0当量)、化合物L(1.5当量)放入乙酸,将混合物在90℃的温度下搅拌。16小时之后,添加水完成反应并进行萃取。通过使用MC和己烷使所得物析出,得到白色固体的化合物M。

[0159] (3)化合物5

[0160] [反应式5-3]

[0161]

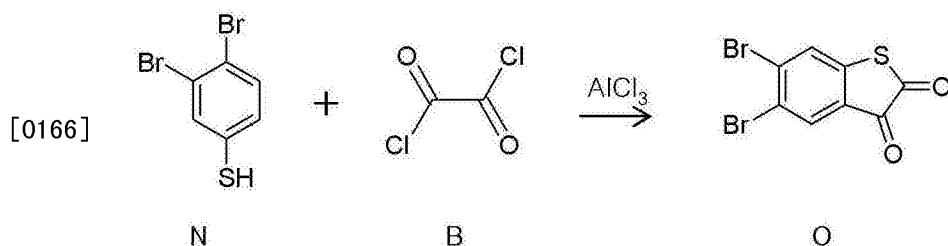


[0162] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物M(1.0当量)、化合物F(1.2当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。12小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(5:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物5。

[0163] 6. 化合物6的合成

[0164] (1)化合物0

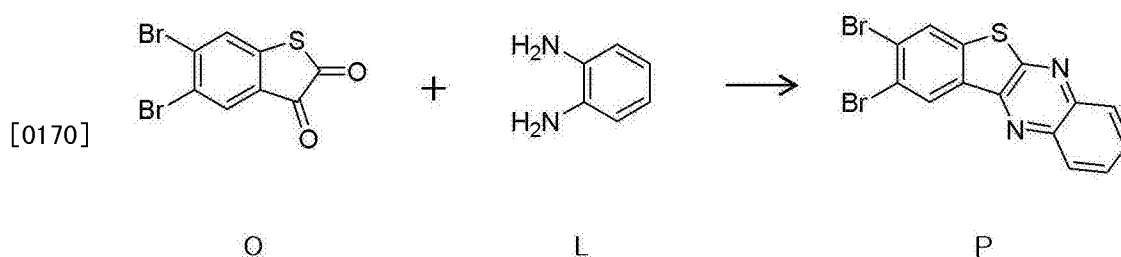
[0165] [反应式6-1]



[0167] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物N(1.0当量)放入并溶于乙醚,将溶于二氯甲烷(MC)的化合物B(1.2当量)在0℃的温度下缓慢滴入该混合物中。将混合物在室温搅拌3小时,将氯化铝(3当量)在0℃的温度下缓慢滴入该混合物中。在搅拌该混合物12小时之后,HCl溶液(1M)缓慢放入该混合物中以完成反应并进行萃取。将所得物使用己烷过短柱,从而得到白色固体的化合物O。

[0168] (2)化合物P

[0169] [反应式6-2]

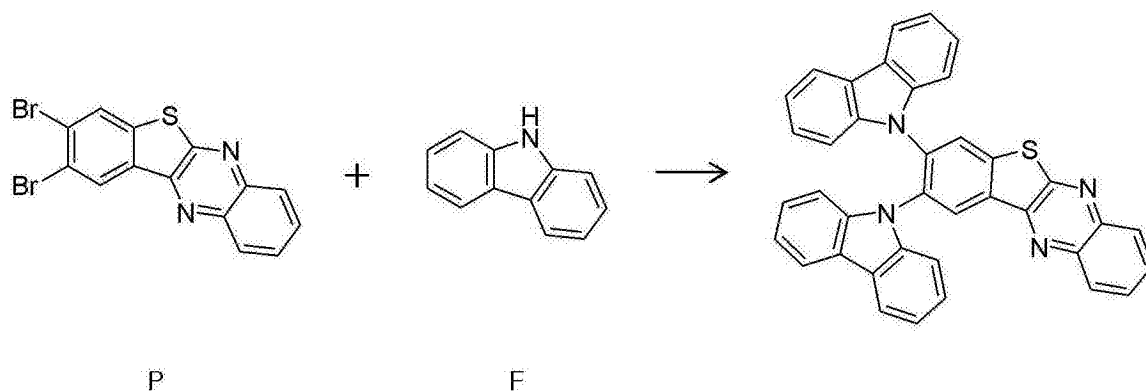


[0171] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物O(1.0当量)、化合物L(1.5当量)放入乙酸,将混合物在90℃的温度下搅拌。16小时之后,添加水完成反应并进行萃取。通过使用MC和己烷使所得物析出,得到白色固体的化合物P。

[0172] (3)化合物6

[0173] [反应式6-3]

[0174]

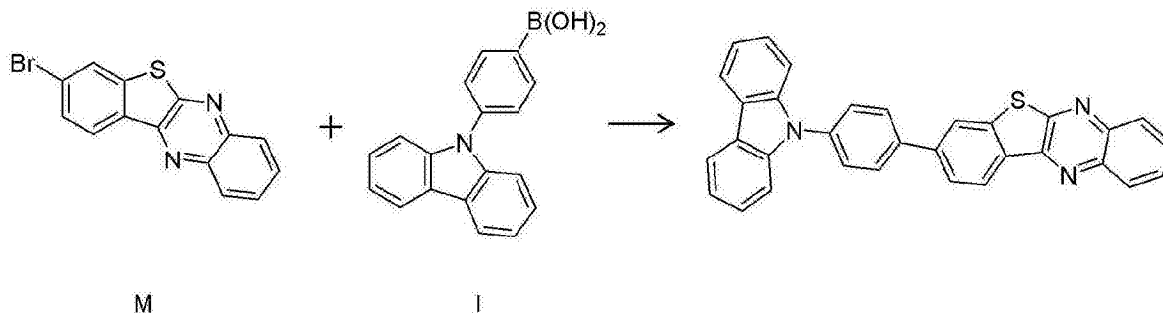


[0175] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物P(1.0当量)、化合物F(2.3当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。18小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(3:2)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物6。

[0176] 7. 化合物7的合成

[0177] [反应式7]

[0178]

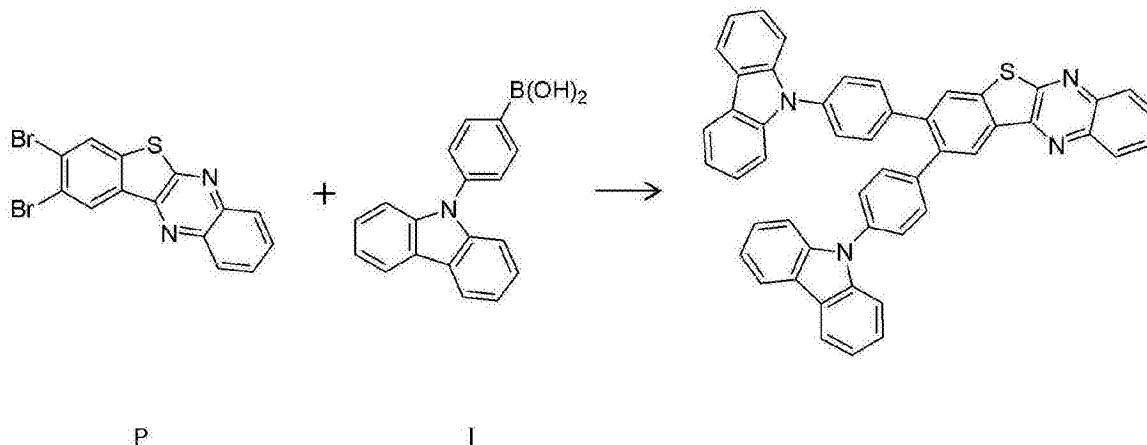


[0179] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物M(1.0当量)、化合物I(1.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。13小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(4:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物7。

[0180] 8. 化合物8的合成

[0181] [反应式8]

[0182]

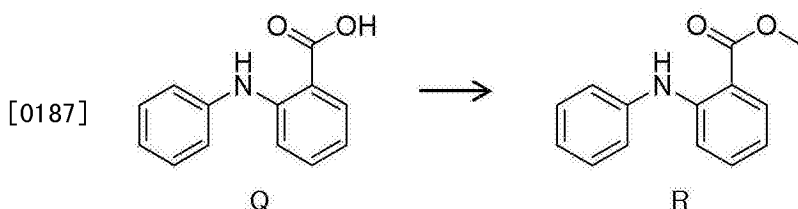


[0183] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物P(1.0当量)、化合物I(2.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。20小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和乙酸乙酯(EA)(3:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物8。

[0184] 9. 化合物9的合成

[0185] (1)化合物R

[0186] [反应式9-1]

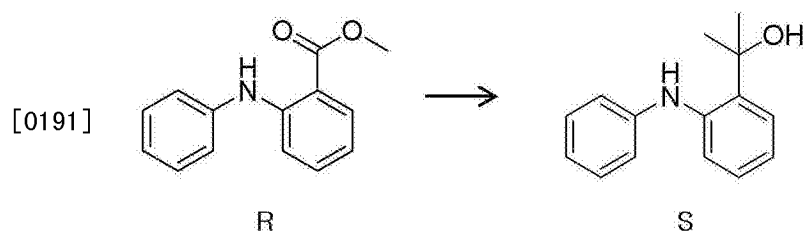


[0188] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物Q(46.9mmol)在甲醇溶剂中混合并搅拌。在0℃的温度下再搅拌10分钟之后,缓慢滴入亚硫酰氯(21.2mmol)。将混合溶液在90℃的温度下搅拌超过12小时。在反应完成之后,除去溶剂,使用蒸馏水和乙酸乙酯萃取混合物。使用硫酸

镁从萃取的有机层中除去水分。在除去残余溶剂之后,利用使用己烷和乙酸乙酯的柱色谱进行湿式精制过程,从而获得深黄色液体状的化合物R。

[0189] (2)化合物S

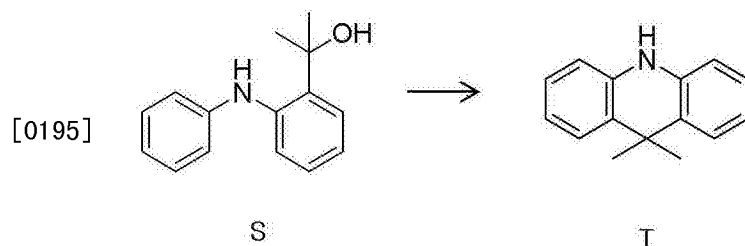
[0190] [反应式9-2]



[0192] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物R(38.1mmol)在四氢呋喃溶剂中搅拌,缓慢滴入甲基溴化镁(4.6当量)。将混合物在室温下搅拌超过13小时。在反应完成之后,缓慢加入蒸馏水,使用乙酸乙酯萃取混合物。使用硫酸镁从萃取的有机层中除去水分,除去残余溶剂。通过使用己烷和乙酸乙酯的柱色谱湿式精制,获得深黄色液体状的化合物S。

[0193] (3)化合物T

[0194] [反应式9-3]

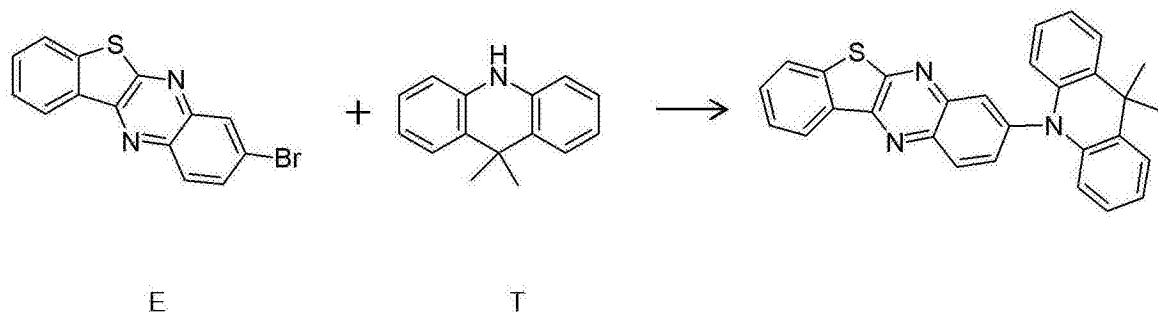


[0196] 将化合物S(33.1mmol)和过量磷酸溶剂(160mL)在室温下搅拌。在搅拌混合物超过16小时之后,缓慢添加蒸馏水(200-250mL)。将混合物搅拌0.5~1小时,滤出析出的固体。将滤出的固体使用氢氧化钠水溶液和二氯甲烷溶剂萃取,使用硫酸镁从有机层中除去水分。除去残余溶剂,从而得到白色固体的化合物T。

[0197] (4)化合物9

[0198] [反应式9-4]

[0199]

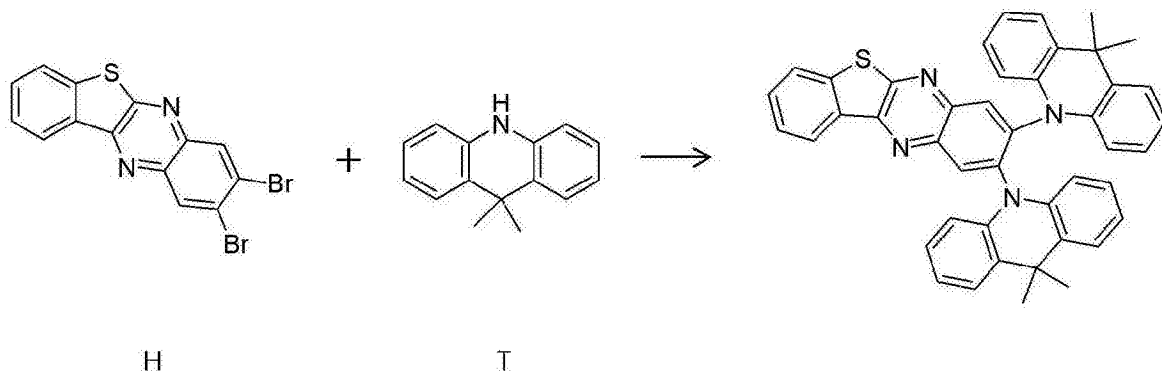


[0200] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物E(1.0当量)、化合物T(1.2当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。16小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(3:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物9。

[0201] 10. 化合物10的合成

[0202] [反应式10]

[0203]

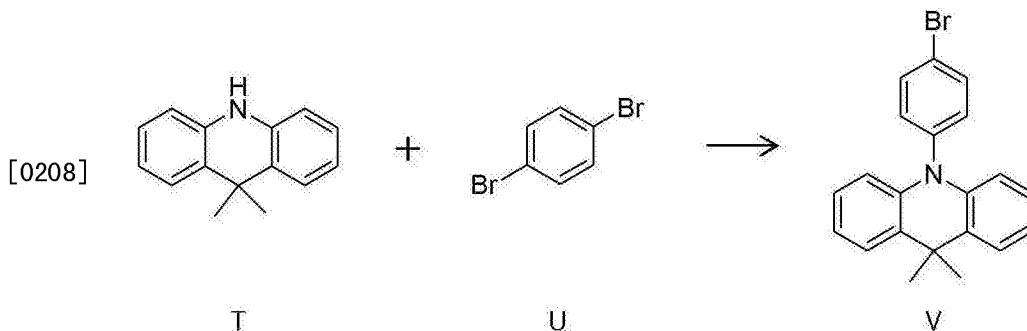


[0204] 在N₂气体吹扫体系中,化合物H(1.0当量)、化合物T(2.2当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。18小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(1:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物10。

[0205] 11. 化合物11的合成

[0206] (1)化合物V

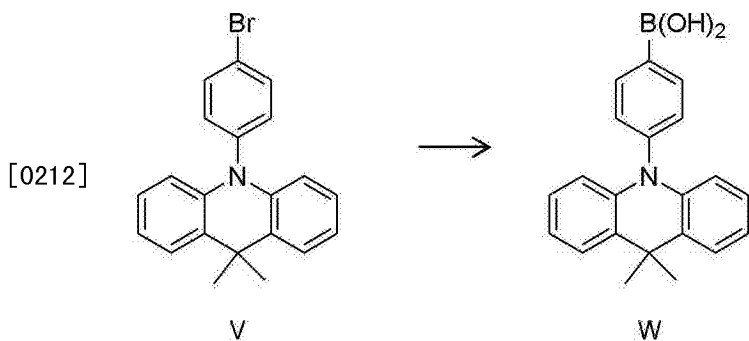
[0207] [反应式11-1]



[0209] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物T(1.0当量)、化合物U(0.8当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。11小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(9:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物V。

[0210] (2)化合物W

[0211] [反应式11-2]



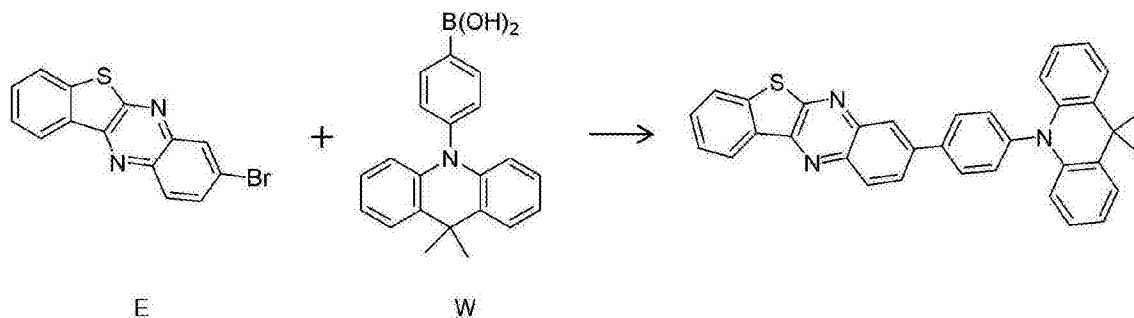
[0213] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物V(1.0当量)、Bu-Li(1.5当量)放入乙醚,将混合物

在-78℃的温度下搅拌。在反应进行4小时之后,加入硼酸三乙酯(1.2当量),将混合物在-78℃的温度下搅拌30分钟。通过除去干冰浴,将反应温度升高至室温。在反应进行14小时之后,加入去离子水稀释的HCl(30mI)除去有机溶剂。在完全除去有机溶剂之后,滤出在水中析出的白色固体,从而获得化合物W。

[0214] (3)化合物11

[0215] [反应式11-3]

[0216]

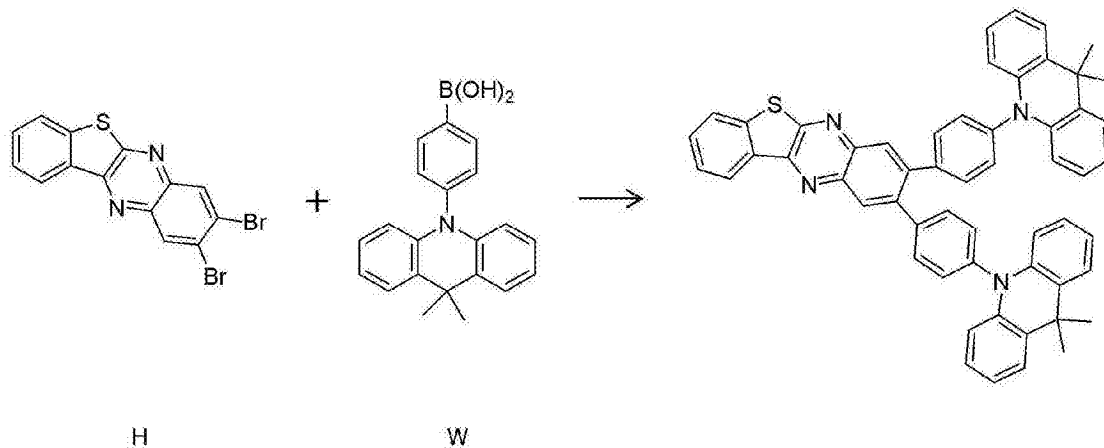


[0217] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物E(1.0当量)、化合物W(1.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。11小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(2:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物11。

[0218] 12. 化合物12的合成

[0219] [反应式12]

[0220]



[0221] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物H(1.0当量)、化合物W(2.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。16小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和EA(3:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物12。

[0222] 13. 化合物13的合成

[0223] [反应式13]

[0224]

[0225] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物M(1.0当量)、化合物T(1.2当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。12小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(4:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物13。

[0226] 14. 化合物14的合成

[0227] [反应式14]

[0228]

The reaction scheme shows the synthesis of compound 10 from precursors P and T. Precursor P is 2,6-dibromo-3-benzothienylbenzimidazole, and precursor T is 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,4-diol. The reaction is catalyzed by Pd(PPh₃)₄ in toluene at 100 °C for 24 hours. The product 10 is a dimeric structure where two units of P are coupled to a central T core.

[0229] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物P(1.0当量)、化合物T(2.3当量)、CuI(1.0当量)、二氨基环己烷(3.5当量)和磷酸钾(4.0当量)放入1,4-二氧己环,将混合物在90℃温度下的油浴中搅拌。18小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(1:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物14。

[0230] 15. 化合物15的合成

[0231] [反应式15]

[0232]

Chemical reaction scheme showing the synthesis of compound 1. Reactant M (2-bromo-5,6-benzothienopyridine) reacts with reactant W (4-(4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl)phenylboronic acid) to form compound 1 (4-(4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl)-2-(5,6-benzothienopyridin-2-yl)phenylboronic acid).

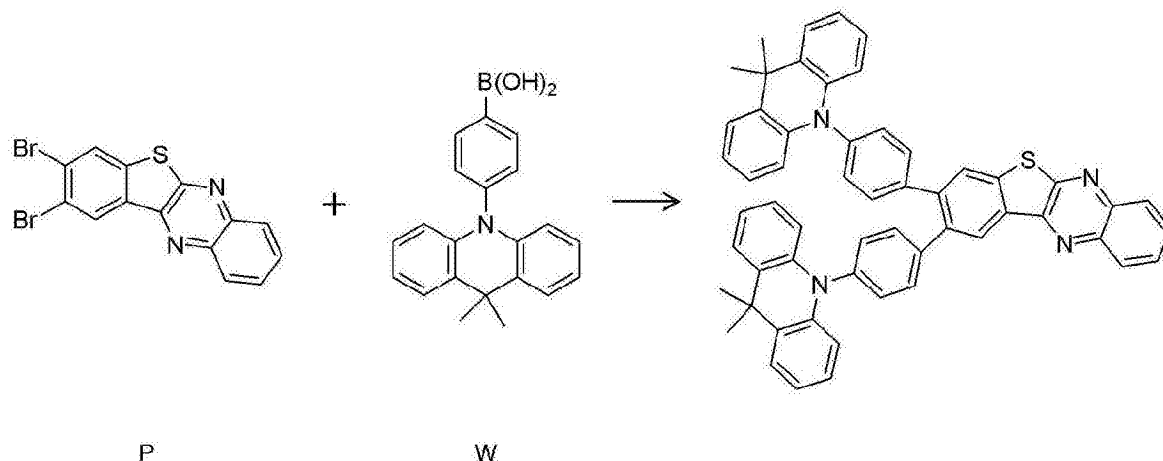
[0233] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物M(1.0当量)、化合物W(1.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。13小时之后,将水

添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和MC(3:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物15。

[0234] 16. 化合物16的合成

[0235] [反应式16]

[0236]



[0237] 在N₂气体吹扫体系中,将化合物P(1.0当量)、化合物W(2.3当量)、Pd(0)(0.05当量)和碳酸钾(4.0当量)放入甲苯,将混合物在80℃温度下的油浴中搅拌。20小时之后,将水添加到混合物中进行萃取,将所得物使用己烷和EA(3:1)的展开溶剂过柱,从而得到白色固体的化合物16。

[0238] 上述化合物1~16的质谱数据列于表2。

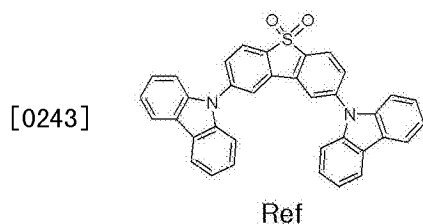
[0239] 表2

[0240]

		计算值	测量值(M(H ⁺))
化合物1	C ₂₆ H ₁₅ N ₃ S	410.10	402.11
化合物2	C ₃₈ H ₂₂ N ₄ S	566.16	567.29
化合物3	C ₃₂ H ₁₉ N ₃ S	477.13	478.21
化合物4	C ₅₀ H ₃₀ N ₄ S	718.22	719.36
化合物5	C ₂₆ H ₁₅ N ₃ S	410.10	402.11
化合物6	C ₃₈ H ₂₂ N ₄ S	566.16	567.29
化合物7	C ₃₂ H ₁₉ N ₃ S	477.13	478.21
化合物8	C ₅₀ H ₃₀ N ₄ S	718.22	719.36
化合物9	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ S	443.15	444.23
化合物10	C ₄₄ H ₃₄ N ₄ S	650.25	651.21
化合物11	C ₃₅ H ₂₅ N ₃ S	519.18	520.29
化合物12	C ₅₆ H ₄₂ N ₄ S	802.31	803.26
化合物13	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ S	443.15	444.23
化合物14	C ₄₄ H ₃₄ N ₄ S	650.25	651.21
化合物15	C ₃₅ H ₂₅ N ₃ S	519.18	520.29
化合物16	C ₅₆ H ₄₂ N ₄ S	802.31	803.26

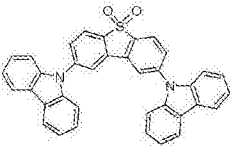
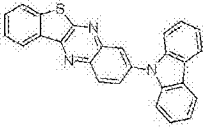
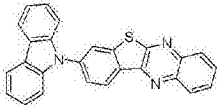
[0241] 测量式5的参比化合物(Ref)和上述化合物1和5(Com1和Com5)的发光性质,结果列于表3,并示于图18A~18C。(Hamamatsu Co.,Ltd.的Quantarus tau设备,无O₂条件)

[0242] [式5]



[0244] 表3

[0245]

	即刻(ns)	延迟(ns)
 Ref	12.83	311.25
 Com1	21.38	6326.62
 Comp5	26.98	7686.76

[0246] 如表3和图18A,参比化合物(Ref)显示出数百纳秒的延迟荧光发射(Delayed)。不过,如表3和图18B和18C所示,本公开的延迟荧光化合物(Com1和Com5)显示出数千纳秒(ns)的延迟荧光发射。

[0247] 如上所述,本公开的延迟荧光化合物被场激活,使得单重态“S₁”和三重态“T₁”的激子跃迁到中间态“I₁”。结果,单重态“S₁”的激子和三重态“T₁”的激子二者都参与发射。

[0248] FADF化合物是在单个分子中具有电子供体部分和电子受体部分的单分子化合物,从而容易产生电荷转移。在具有具体条件的FADF化合物中,电荷可以从电子供体部分中分离到电子受体部分。

[0249] FADF化合物被外部因素激活。这可以通过比较化合物溶液的吸收峰和发射峰来验证。

[0250]
$$\Delta\nu = \nu_{abs} - \nu_{fl} = \frac{2\Delta\mu^2}{hca^3}\Delta f + constant$$
 (Lippert-Mataga公式)

[0251] 在上述方程中,“Δν”是Stock位移值,“ν_{abs}”和“ν_{fl}”分别是最大吸收峰和最大发

射峰的波数。“h”是普朗克常数,“c”是光速,“a”是昂萨格腔半径,“ $\Delta\mu$ ”是激发态的偶极矩与基态的偶极矩之差。($\Delta\mu=\mu_e-\mu_g$)

[0252] “ Δf ”是表示溶剂的取向极化率的值,可以是溶剂的介电常数(ϵ)和溶剂的折射率(n)的函数。

$$[0253] \quad \Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

[0254] 由于激发态的偶极矩的强度由外围极性(例如,溶剂的极性)决定,所以FADF可以通过比较化合物溶液的吸收峰和发射峰来确认。

[0255] 混合溶剂的取向极化率(Δf)可以使用各纯溶剂的取向极化率及其摩尔分数来计算。当“ Δf ”和“ Δv ”使用上述“Lippert-Mataga公式”线性绘出时,化合物可以提供FADF发射。

[0256] 也就是说,当FADF复合物随着溶剂的取向极化率稳定化时,发射峰随稳定化的程度沿长波长位移。因此,当化合物提供FADF发射时,“ Δf ”和“ Δv ”绘制为直线。当“ Δf ”和“ Δv ”以直线绘出时,化合物提供FADF发射。

[0257] 在本发明的延迟荧光化合物中,单重态的25%激子和三重态的75%激子通过外力(即当OLED被驱动时产生的场)跃迁到中间态(系间窜越)。中间态的激子跃迁到基态,使得发光效率改善。也就是说,在荧光化合物中,由于单重态激子和三重态激子都参与发射,因此发光效率改善。

[0258] OLED

[0259] 将ITO层沉积在基板上并洗涤以形成阳极(3mm*3mm)。将基板装入真空室,在约 10^{-6} ~ 10^{-7} Torr的基础压力下在阳极上依次形成空穴注入层(40Å, NPB(N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺))、空穴传输层(10Å, mCP(N,N'-二咔唑基-3,5-苯))、发光材料层(200Å, 主体(二{2-[二(苯基)膦]苯基}醚氧化物)和掺杂剂(12%))、电子传输层(300Å, 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)-苯)、电子注入层(10Å, LiF)和阴极(AI)。

[0260] (1)实施例1(Ex1)

[0261] 将化合物1用作掺杂剂来形成OLED。

[0262] (2)实施例2(Ex2)

[0263] 将化合物2用作掺杂剂来形成OLED。

[0264] (3)实施例3(Ex3)

[0265] 将化合物5用作掺杂剂来形成OLED。

[0266] (4)实施例4(Ex4)

[0267] 将化合物6用作掺杂剂来形成OLED。

[0268] (5)实施例5(Ex5)

[0269] 将化合物9用作掺杂剂来形成OLED。

[0270] (6)实施例6(Ex6)

[0271] 将化合物10用作掺杂剂来形成OLED。

[0272] (7)实施例7(Ex7)

[0273] 将化合物13用作掺杂剂来形成OLED。

[0274] (8)实施例8(Ex8)

[0275] 将化合物14用作掺杂剂来形成OLED。

[0276] (9)比较例(Ref)

[0277] 将式5的参比化合物用作掺杂剂来形成OLED。

[0278] 表4

[0279]

	电压 (V)	效率		EQE (%)	CIE(X)	CIE(Y)
		cd/A	lm/W			
Ex1	4.6	6.7	4.57	6.9	0.154	0.098
Ex2	4.7	7.4	4.94	8.0	0.147	0.083
Ex3	4.4	7.5	5.4	8.3	0.150	0.134
Ex4	4.4	8.4	6.0	9.2	0.151	0.099
Ex5	4.2	8.9	6.7	9.4	0.152	0.153
Ex6	4.0	9.3	7.3	10.2	0.161	0.158
Ex7	4.3	8.6	6.3	9.1	0.150	0.142
Ex8	4.2	9.8	7.3	10.4	0.158	0.160
Ref	6.72	1.61	0.75	2.64	0.158	0.141

[0280] 如表4所示,在使用本公开的化合物的OLED(Ex1~Ex8)中,色纯度和发光效率改善。即,在包含咪唑作为电子供体部分的化合物中,化合物的性质随电子受体部分有显著变化。在包含具有强电子接受性质的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]噻喔啉作为电子受体部分的本公开的延迟化合物中,色纯度改善。另外,在本公开的延迟化合物中,三重态激子参与发光,使得发光效率显著改善。

[0281] 图19是本发明的OLED的示意剖视图。

[0282] 如图19所示,OLED“E”形成在基板(未示出)上。OLED“E”包括作为阳极的第一电极110、作为阴极的第二电极130和其间的有机发光层120。

[0283] 虽然未示出,但可以进一步形成包含至少一个无机层和至少一个有机层并覆盖OLED“E”的封装膜和位于封装膜上的盖窗,从而形成包括OLED“E”的显示装置。基板、封装膜和盖窗可以具有柔性,从而可以提供柔性显示装置。

[0284] 第一电极110由具有较高功函数的材料形成,第二电极130由具有较低功函数的材料形成。例如,第一电极110可以由氧化铟锡(ITO)形成,第二电极130可以由铝(Al)或Al合金(AlNd)形成。有机发光层120可以包括红色、绿色和蓝色发射图案。

[0285] 有机发光层120可以具有单层结构。作为另选,为了改善发光效率,有机发光层120包括依次层叠在第一电极110上的空穴注入层(HIL)121、空穴传输层(HTL)122、发光材料层(EML)123、电子传输层(ETL)124和电子注入层(EIL)125。

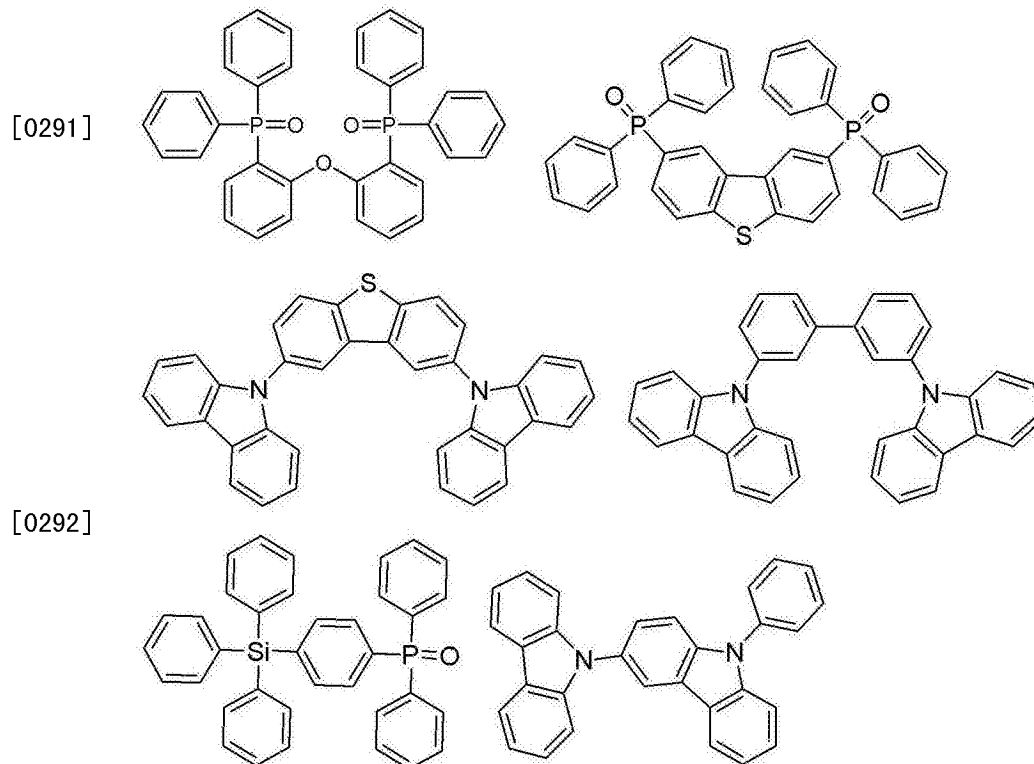
[0286] 选自HIL 121、HTL 122、EML 123、ETL 124和EIL 125的至少一个包含式1的延迟荧光化合物。

[0287] 例如,EML 123可以包含式1的延迟荧光化合物。延迟荧光化合物作为掺杂剂,EML 123可以进一步包含主体来发射蓝光。在此情况下,掺杂剂相对于主体具有约1~30重量%。

[0288] 主体的HOMO“HOMO_{主体}”与掺杂剂的HOMO“HOMO_{掺杂剂}”之差或主体的LUMO“LUMO_{主体}”与掺杂剂的LUMO“LUMO_{掺杂剂}”之差小于0.5eV($|HOMO_{\text{主体}}-HOMO_{\text{掺杂剂}}| \leq 0.5\text{eV}$ 或 $|LUMO_{\text{主体}}-LUMO_{\text{掺杂剂}}| \leq 0.5\text{eV}$)。在此情况下,主体到掺杂剂的电荷转移效率可以改善。

[0289] 例如,满足上述条件的主体可以选自式6的材料。(依次是二[2-(二苯基磷)苯基]醚氧化物(DPEPO)、2,8-二(二苯基磷酰)二苯并噻吩(PPT)、2,8-二(9H-咔唑-9-基)二苯并噻吩(DCzDBT)、间-二(咔唑-9-基)联苯(m-CBP)、二苯基-4-三苯基甲硅烷基苯基-氧化膦(TPSO1)、9-(9-苯基-9H-咔唑-6-基)-9H-咔唑(CCP))

[0290] [式6]



[0293] 掺杂剂的三重态能量小于主体的三重态能量,掺杂剂的单重态能量与掺杂剂的三重态能量之差小于0.3eV ($\Delta E_{ST} \leq 0.3\text{eV}$)。随着差异“ ΔE_{ST} ”变小,发光效率变高。在本发明的延迟荧光化合物中,即使掺杂剂的单重态能量与掺杂剂的三重态能量之差“ ΔE_{ST} ”为约0.3eV(较大),单重态“ S_1 ”的激子和三重态“ T_1 ”的激子也可以跃迁到中间态“ I_1 ”。

[0294] 另一方面,本发明的延迟荧光化合物可以作为EML 123中的主体,EML 123可以还包含掺杂剂以发射蓝光。在此情况下,掺杂剂相对于主体具有约1~30重量%。由于具有优异性质的蓝色主体的开发不足,因此本发明的延迟荧光化合物可以用作主体来提高主体的灵活性。在此情况下,掺杂剂的三重态能量可以低于本公开的延迟荧光化合物的主体的三重态能量。

[0295] EML 123可以包含为本发明的延迟荧光化合物的第一掺杂剂、主体和第二掺杂剂。第一掺杂剂和第二掺杂剂的重量%之和可以为约1~30以发射蓝光。在此情况下,可以进一步改善发光效率和色纯度。

[0296] 在此情况下,第一掺杂剂(即本公开的延迟荧光化合物)的三重态能量可以小于主体的三重态能量并大于第二掺杂剂的三重态能量。另外,第一掺杂剂的单重态能量与第一掺杂剂的三重态能量之差小于0.3eV ($\Delta E_{ST} \leq 0.3\text{eV}$)。随着差异“ ΔE_{ST} ”变小,发光效率变高。在本公开的延迟荧光化合物中,即使掺杂剂的单重态能量与掺杂剂的三重态能量之差“ ΔE_{ST} ”为约0.3eV(较大),单重态“ S_1 ”的激子和三重态“ T_1 ”的激子也可以跃迁到中间态

“I₁”。

[0297] 如上所述,在本公开的延迟荧光化合物中,由于电子供体部分和电子受体部分在一个分子中结合或共价键合或连接,并且作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]喹啉具有强电子接受性,电子供体部分结合或共价键合到电子受体部分,因此化合物的发光效率改善。也就是说,形成从电子供体部分到电子受体部分的偶极,使得分子中的偶极矩增大。结果,发光效率改善。而且,三重态的激子参与发射,使得化合物的发光效率显著改善。

[0298] 另外,电子受体部分与电子供体部分之间的二面角增大,使得化合物提供深蓝光。

[0299] 因此,使用本公开的延迟荧光化合物的OLED在发光效率和画质上具有优势。

[0300] 本领域技术人员将明白,在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在本发明的实施方式中可以作出各种修改和变化。因此,本发明的实施方式应覆盖本发明的修改和变化,只要它们落入所附权利要求及其等同物的范围内。

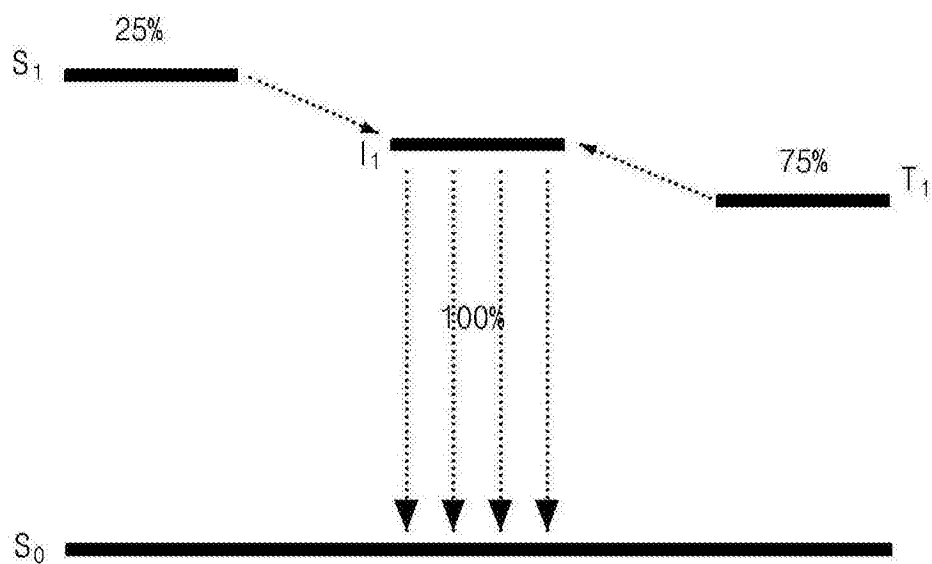


图1

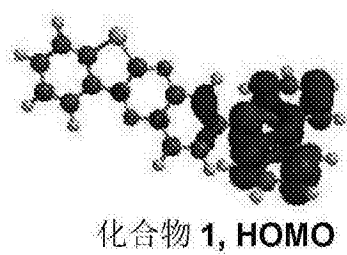


图2A

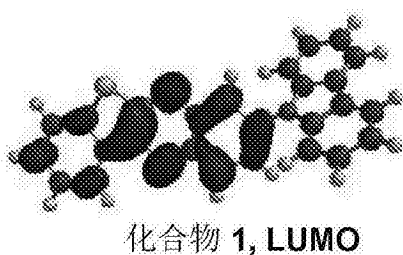


图2B

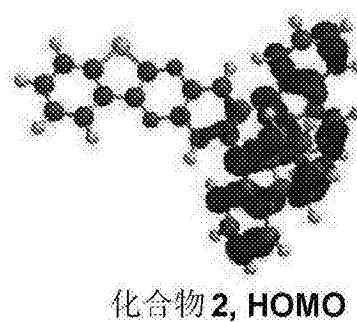


图3A

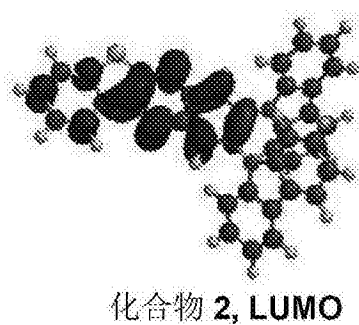


图3B

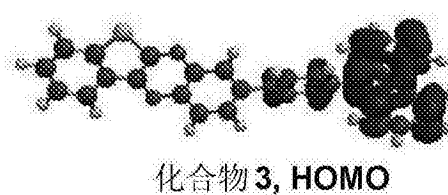
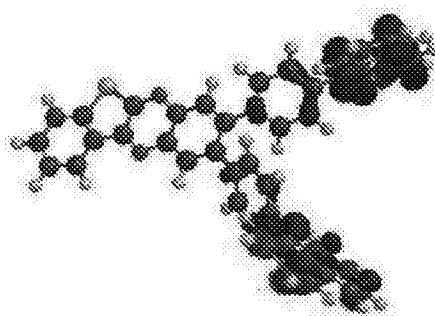


图4A



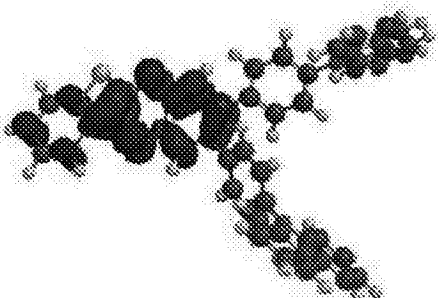
化合物 3, LUMO

图4B



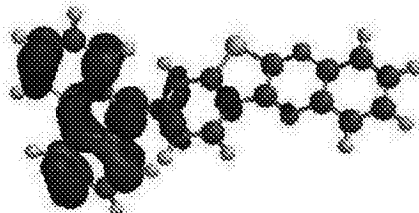
化合物 4, HOMO

图5A



化合物 4, LUMO

图5B



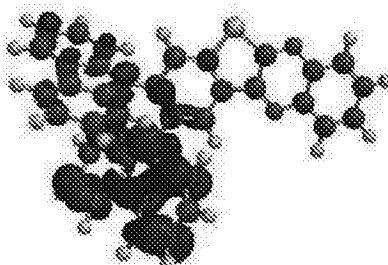
化合物 5, HOMO

图6A



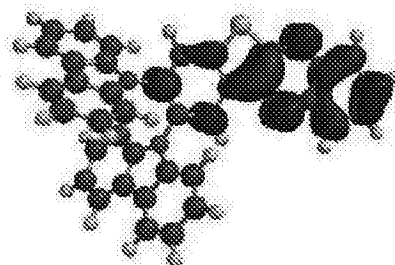
化合物 5, LUMO

图6B



化合物 6, HOMO

图7A



化合物 6, LUMO

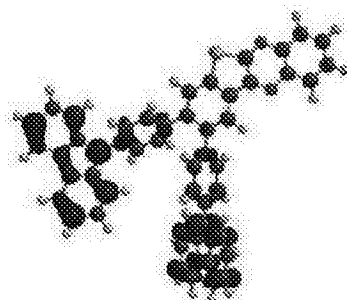
图7B



图8A



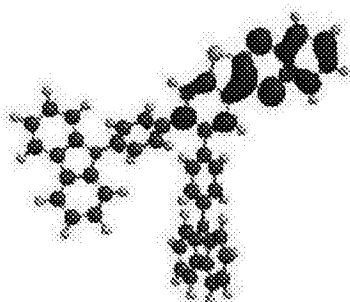
化合物 7, LUMO



化合物 8, HOMO

图8B

图9A

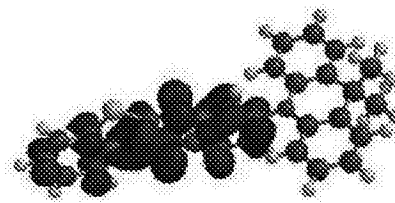


化合物 8, LUMO



化合物 9, HOMO

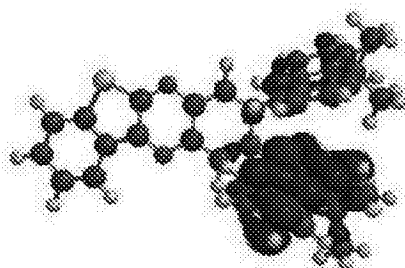
图10A



化合物 9, LUMO

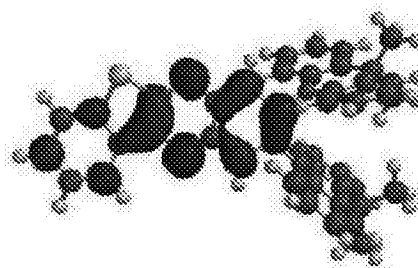
图10B

图9B



化合物 10, HOMO

图11A



化合物 10, LUMO

图11B



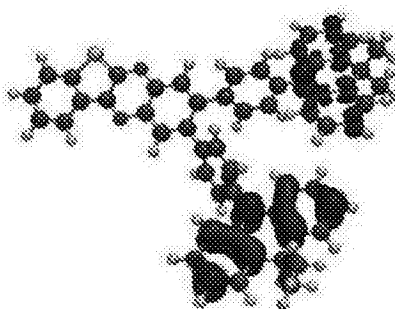
化合物 11, HOMO

图12A



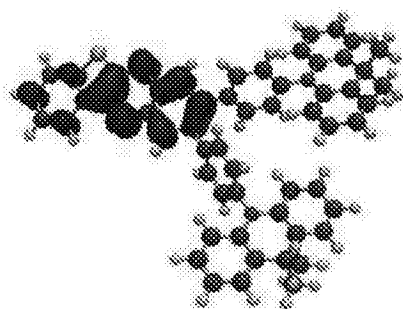
化合物 11, LUMO

图12B



化合物 12, HOMO

图13A



化合物 12, LUMO

图13B



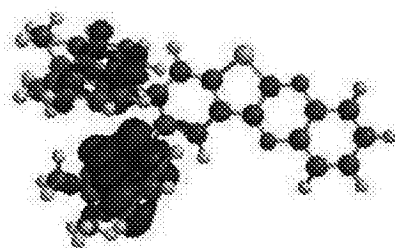
化合物 13, HOMO

图14A



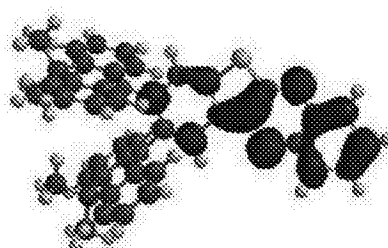
化合物 13, LUMO

图14B



化合物 14, HOMO

图15A



化合物 14, LUMO

图15B



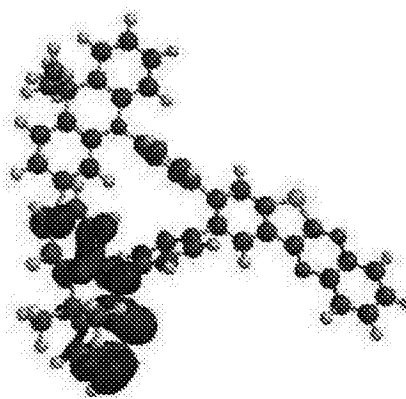
化合物 15, HOMO

图16A



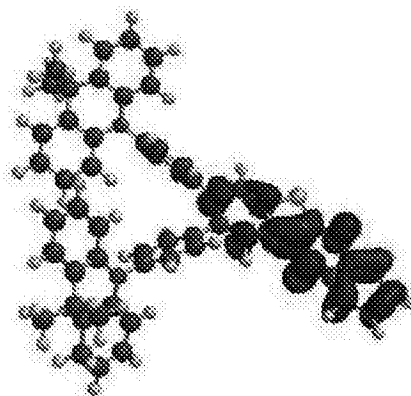
化合物 15, LUMO

图16B



化合物 16, HOMO

图17A



合物 16, LUMO

图17B

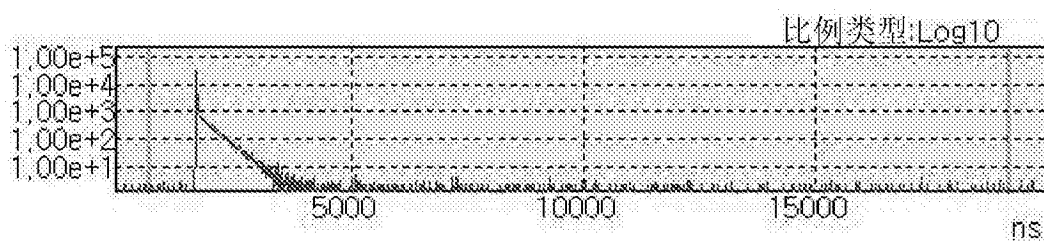


图18A

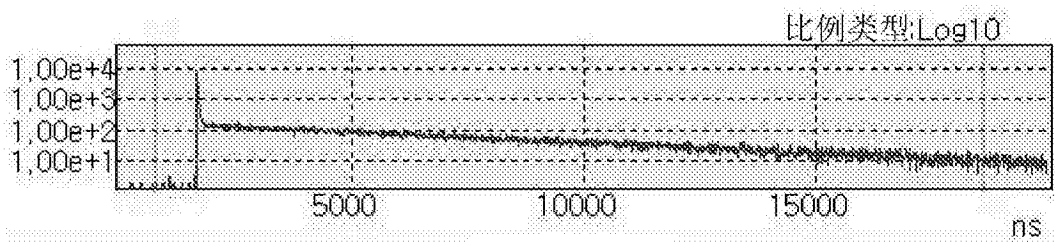


图18B

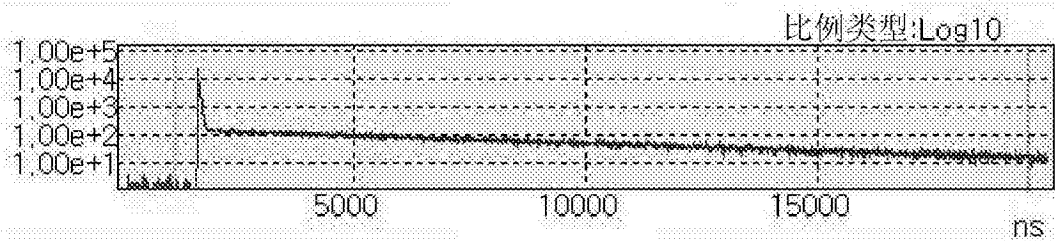


图18C

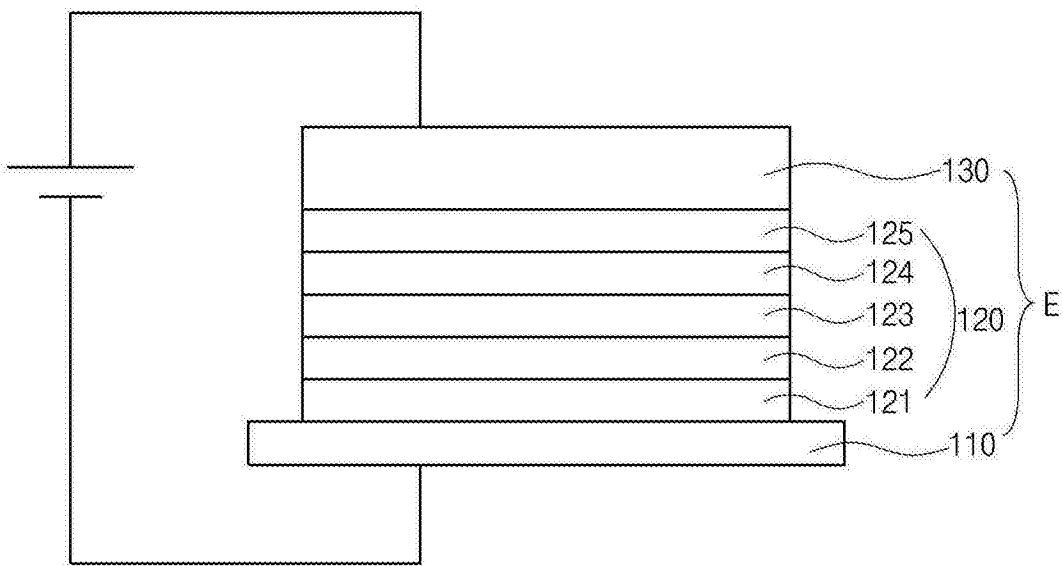


图19

专利名称(译)	延迟荧光化合物、使用该延迟荧光化合物的有机发光二极管和显示装置		
公开(公告)号	CN105670606A	公开(公告)日	2016-06-15
申请号	CN201510883588.4	申请日	2015-12-04
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
[标]发明人	鲁效珍 尹炅辰 尹大伟 申仁爱 金浚演		
发明人	鲁效珍 尹炅辰 尹大伟 申仁爱 金浚演		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 H01L51/54		
CPC分类号	C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1092 H01L51/0071 H01L51/0072		
代理人(译)	张培源		
优先权	1020140174199 2014-12-05 KR 1020150130953 2015-09-16 KR		
其他公开文献	CN105670606B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及延迟荧光化合物、包含所述延迟荧光化合物的有机发光二极管和显示装置。所述延迟荧光化合物包含作为电子受体部分的苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]噻喔啉和共价键合到所述电子受体部分上的至少一个电子供体部分。所述至少一个电子供体部分共价键合到苯并[4,5]噻吩并[2,3-b]噻喔啉的苯环上，选自咔唑、苯基咔唑、吡啶和苯基吡啶。所述延迟荧光化合物中的有效电荷转移改善了该化合物的发光效率。

