



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109852378 A

(43)申请公布日 2019.06.07

(21)申请号 201910063884.8

(22)申请日 2019.01.23

(71)申请人 广东工业大学

地址 510060 广东省广州市越秀区东风东路729号大院

(72)发明人 刘源 陈乔登 欧阳敏婷 李彦辰
付裕 孙建洲 邓桂凤 陈倩萍

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 张春水 唐京桥

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 5/05(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

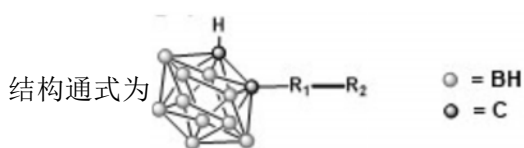
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件

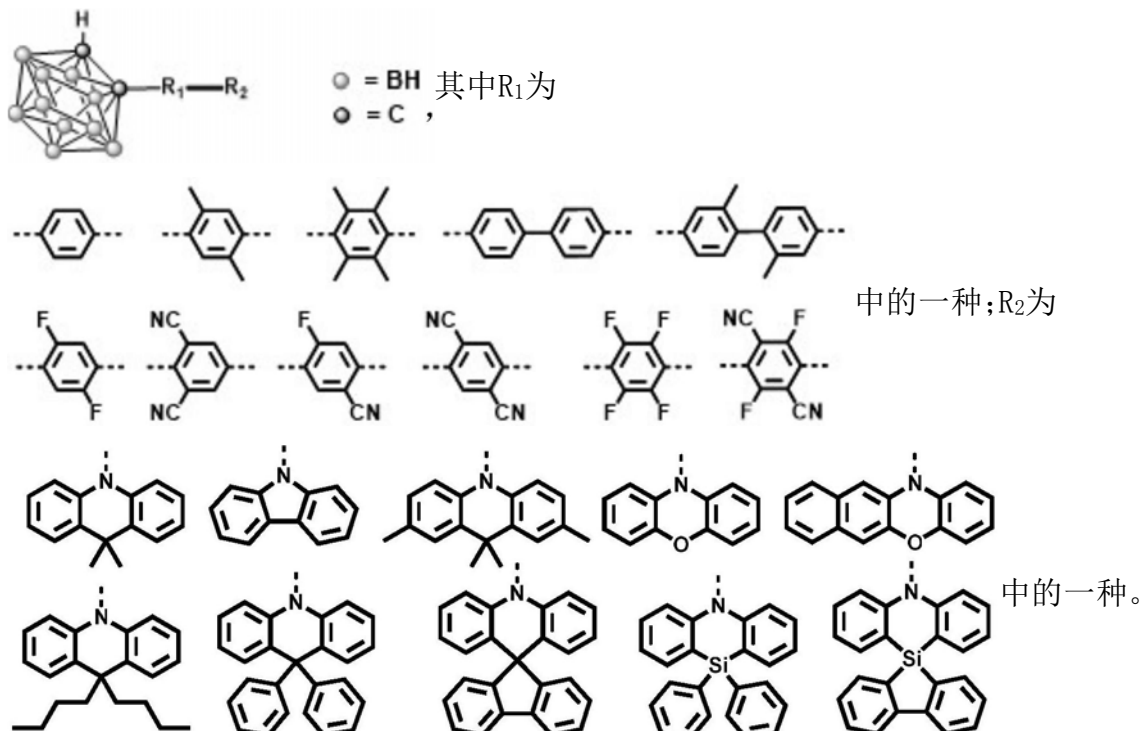
(57)摘要

本发明属于显示技术领域,具体涉及一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件。本发明提供了一种热活化延迟荧光深红光材料,其



本发明还提供了一种热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件,包括玻璃、导电玻璃衬底层、空穴传输层、空穴注入层、发光层、电子传输层和阴极层;所述发光层由上述热活化延迟荧光深红光材料制得。本发明提供了一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件,解决了现有TADF材料的深红光领域缺少磷光重金属材料的技术问题。

1.一种热活化延迟荧光深红光材料,其特征在于,其结构通式为



2.一种热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件,其特征在于,包括玻璃、导电玻璃衬底层、空穴传输层、空穴注入层、发光层、电子传输层和阴极层;所述发光层由权利要求1所述的热活化延迟荧光深红光材料制得。

3. 根据权利要求2所述的热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件, 其特征在于, 所述空穴注入层为聚3,4-乙撑二氧噻吩; 聚苯乙烯磺酸。

4. 根据权利要求2所述的热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件, 其特征在于, 所述空穴注入层为PEDOT:PSS。

5. 根据权利要求2所述的热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件, 其特征在于, 所述电子传输层为(1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯)。

6. 根据权利要求2所述的热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件, 其特征在于, 所述阴极层为氟化锂/铝。

一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于显示技术领域,具体涉及一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件。

背景技术

[0002] OLED以其主动发光不需要背光源、发光效率高、可视角度大、响应速度快、温度适应范围大、生产加工工艺相对简单、驱动电压低,能耗小,更轻更薄,柔性显示等优点以及巨大的应用前景,吸引了众多研究者的关注。在OLED中,起主导作用的发光客体材料至关重要。早期的OLED使用的发光客体材料为荧光材料,由于在OLED中单重态和三重态的激子比例为1:3,因此基于荧光材料的OLED的理论内量子效率(IQE)只能达到25%,极大的限制了荧光电致发光器件的应用。重金属配合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合作用,使得它能够同时利用单重态和三重态激子而实现100%的IQE。然而,通常使用的重金属都是Ir、Pt等贵金属,并且重金属配合物磷光发光材料在深红光以及深蓝光材料方面尚有待突破。纯有机热活化延迟荧光(TADF)材料,通过巧妙的分子设计,使得分子具有较小的最低单三重能级差(ΔE_{ST}),这样三重态激子可以通过反向系间窜越(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,也可以实现100%的IQE。

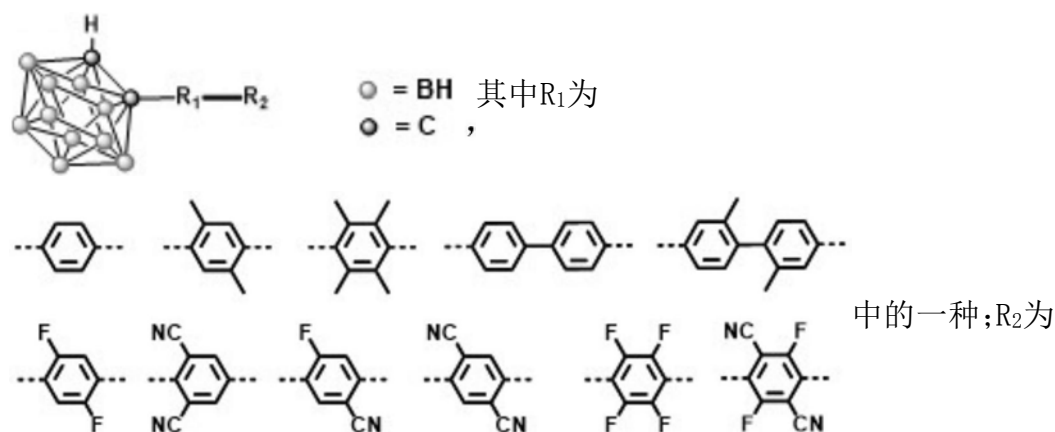
[0003] 对于TADF材料,快速的反向系间窜越常数(k_{RISC})以及高的光致发光量子产率(PLQY)是制备高效率OLED的必要条件。目前,具备上述条件的TADF材料相对于重金属Ir配合物而言还是比较匮乏,在磷光重金属材料有待突破的深红光领域,TADF材料方面更是寥寥无几。

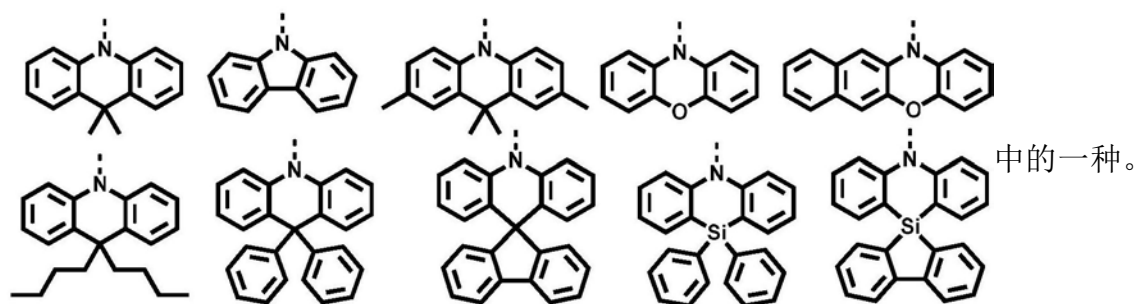
[0004] 因此,现有TADF材料的深红光领域缺少磷光重金属材料成为了本领域技术人员亟待突破的技术问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件,解决了现有TADF材料的深红光领域缺少磷光重金属材料的技术问题。

[0006] 本发明提供了一种热活化延迟荧光深红光材料,其结构通式为





[0007] 本发明还提供了一种热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件,包括玻璃、导电玻璃衬底层、空穴传输层、空穴注入层、发光层、电子传输层和阴极层;所述发光层由权利要求1所述的热活化延迟荧光深红光材料制得。

[0008] 优选的,所述空穴注入层为聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸。

[0009] 优选的,所述空穴注入层为PEDOT:PSS。

[0010] 优选的,所述电子传输层为(1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯)。

[0011] 优选的,所述阴极层为氟化锂/铝。

[0012] 从以上技术方案可知,本发明选择以具有较弱接受电子能力以及大的空间结构的邻碳硼烷为吸电子基团,通过苯或者其衍生物作为桥连基团,运用钯催化的C-N偶联方法连接不同的电子给体基团,制备的一系列深红光小分子材料。这样设计的TADF小分子具有非常小的单三线态能级差,同时具有深红光发射以及较高的PLQY。将这些小分子深红光材料应用于电致发光器件中,取得了良好的器件效果。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术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,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0014] 图1为本发明实施例提供的电致发光器件的结构示意图;

[0015] 图2为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件1的发光光谱图;

[0016] 图3为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件2的发光光谱图;

[0017] 图4为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件3的发光光谱图;

[0018] 图5为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件4的发光光谱图;

[0019] 图6为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件5的发光光谱图;

[0020] 图7为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件6的发光光谱图;

[0021] 图8为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件7的发光光谱图;

[0022] 图9为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件8的发光光谱图;

[0023] 图10为本发明实施例提供的热活化延迟荧光深红光材料器件9的发光光谱图。

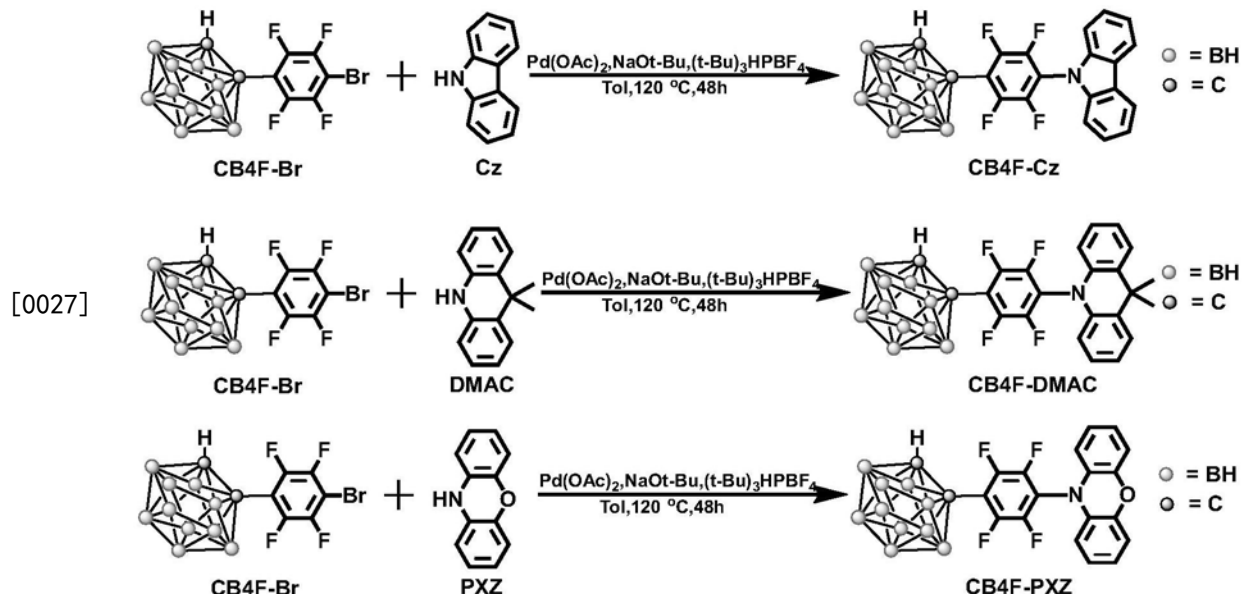
具体实施方式

[0024] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通

技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0025] 为了更详细说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件,进行具体地描述。

[0026] 实施例1:CB4F-X系列深红光材料的合成



[0028] CB4F-Cz的合成:

[0029] 向100mL二口瓶中加入CB4F-Br (1.86g, 5mmol), 咔唑 (Cz, 1.00g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得红色粉末1.4g, 产率60%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.1g目标化合物。MS (EI) m/z: 459.14。

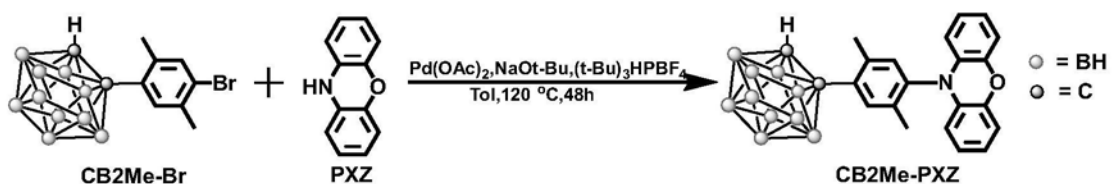
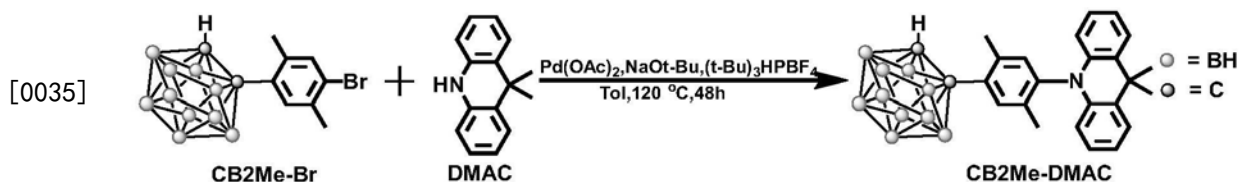
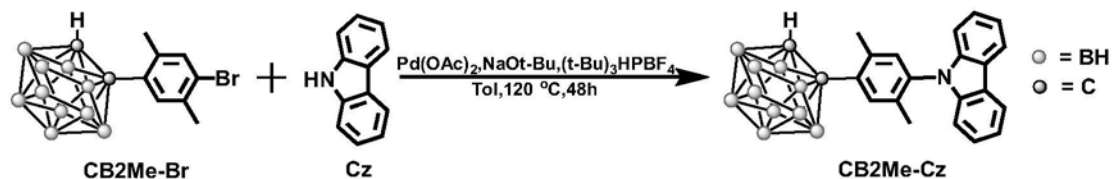
[0030] CB4F-DMAC的合成:

[0031] 向100mL二口瓶中加入CB4F-Br (1.86g, 5mmol), 9,10-二氢-9,9-二苯基吖啶 (DMAC, 1.25g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得红色粉末1.8g, 产率71%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.3g目标化合物。MS (EI) m/z: 501.23。

[0032] CB4F-PXZ的合成:

[0033] 向100mL二口瓶中加入CB4F-Br (1.86g, 5mmol), 吩恶嗪 (PXZ, 1.10g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:5) 分离纯化, 得红色粉末1.6g, 产率66%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.1g目标化合物。MS (EI) m/z: 475.21。

[0034] 实施例2:CB2Me-X系列深红光材料的合成



[0036] CB2Me-Cz的合成:

[0037] 向100mL二口瓶中加入CB2Me-Br (1.63g, 5mmol), 咔唑 (Cz, 1.00g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:3) 分离纯化, 得红色粉末1.3g, 产率65%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到0.9g目标化合物。MS (EI) m/z: 413.20。

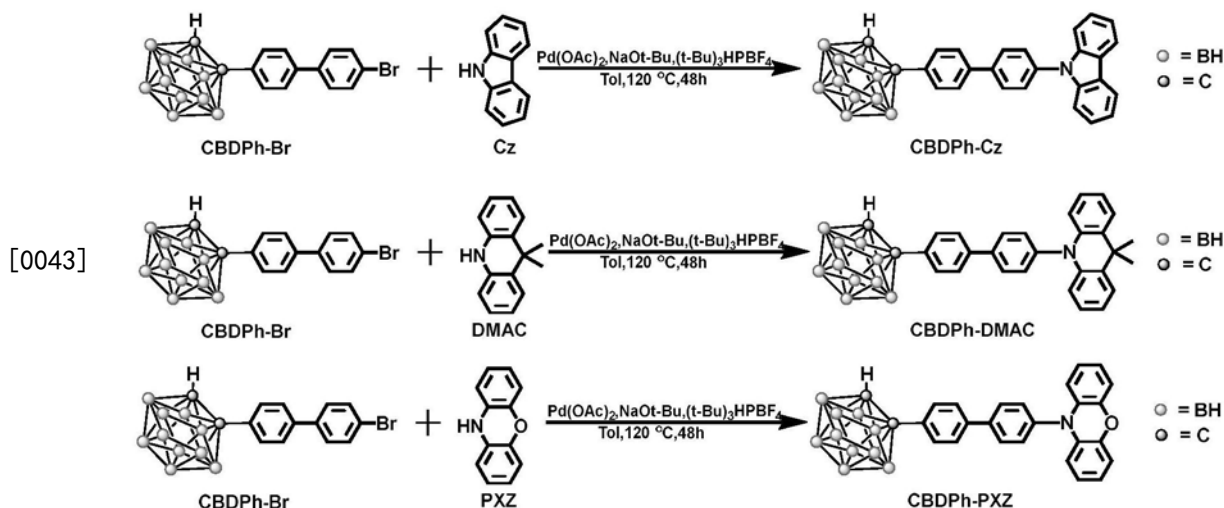
[0038] CB2Me-DMAC的合成:

[0039] 向100mL二口瓶中加入CB2Me-Br (1.63g, 5mmol), 9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶 (DMAC, 1.25g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:3) 分离纯化, 得红色粉末1.8g, 产率81%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.2g目标化合物。MS (EI) m/z: 455.29。

[0040] CB2Me-PXZ的合成:

[0041] 向100mL二口瓶中加入CB2Me-Br (1.63g, 5mmol), 吩恶嗪 (PXZ, 1.10g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:3) 分离纯化, 得红色粉末1.6g, 产率70%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.2g目标化合物。MS (EI) m/z: 429.19。

[0042] 实施例3:CBPh-X系列深红光材料的合成



[0044] CBDPh-Cz的合成:

[0045] 向100mL二口瓶中加入CBDPh-Br (1.88g, 5mmol), 咔唑(Cz, 1.00g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:4) 分离纯化, 得红色粉末2.0g, 产率88%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.6g目标化合物。MS (EI) m/z: 463.22。

[0046] CBDPh-DMAC的合成:

[0047] 向100mL二口瓶中加入CBDPh-Br (1.88g, 5mmol), 9,10-二氢-9,9-二苯基吡啶 (DMAC, 1.25g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:4) 分离纯化, 得红色粉末2.2g, 产率89%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.5g目标化合物。MS (EI) m/z: 505.26。

[0048] CBDPh-PXZ的合成:

[0049] 向100mL二口瓶中加入CBDPh-Br (1.88g, 5mmol), 吩恶嗪 (PXZ, 1.10g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入40mL事先除水除氧的甲苯, 在110℃反应24小时。冷却至室温, 将反应液倒入50mL冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:4) 分离纯化, 得红色粉末2.2g, 产率93%。使用升华仪对终产物进行纯化, 最后得到1.5g目标化合物。MS (EI) m/z: 479.20。

[0050] 实施例4: 非掺杂发光层的电致发光器件制备

[0051] 如图1所示, 本发明的热激活延迟荧光材料作为发光层的电致热激活延迟荧光器件, 可包括玻璃和导电玻璃(ITO)衬底层1, 空穴传输和注入层2(聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐, PEDOT:PSS), 发光层3(本发明具有延迟荧光的红光小分子材料), 电子传输层4(1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯基)苯Tm3PyPB), 阴极层5(氟化锂/铝)。

[0052] 电致发光器件可按本领域已知方法制作, 如按参考文献(Adv. Mater. 2003, 15, 277.) 公开的方法制作。具体方法为: 在经过清洗的导电玻璃(ITO)衬底上依次旋涂, PESOT:

PSS,红光小分子材料,然后在高真空条件下依次蒸镀TmPyPB,1nm的LiF和100nm的Al。用该方法制得如图1所示的器件,各种具体的器件结构如下:

[0053] 器件1 (D1):

[0054] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CB4F-Cz (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0055] 器件2 (D2):

[0056] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CB4F-DMAC (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0057] 器件3 (D3):

[0058] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CB4F-PXZ (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0059] 器件4 (D4):

[0060] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CB2Me-Cz (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0061] 器件5 (D5):

[0062] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CB2Me-DMAC (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0063] 器件6 (D6):

[0064] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CB2Me-PXZ (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0065] 器件7 (D7):

[0066] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CBPh-Cz (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0067] 器件8 (D8):

[0068] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CBPh-DMAC (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0069] 器件9 (D9):

[0070] ITO/PEDOT:PSS (50nm) /CBPh-PXZ (40nm) /TmPyPB (40nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)

[0071] 器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley 2400Sourcemeter、Keithley 2000Currentmeter)完成的,电致发光光谱是由法国JY公司SPEX CCD3000光谱仪测量的,所有测量均在室温大气中完成。器件的性能数据见下表:

[0072] 表1本发明实施例制备的器件性能数据

[0073]

器件	最高亮度 cd/m ²	最高电流效率 cd/A	最高功率效率 lm/W	最大外量子效率 %	发光光谱
器件 1	6995	11.7	18.9	16.7	见图 2
器件 2	5365	12.3	16.9	15.4	见图 3
器件 3	6102	15.2	19.8	20.3	见图 4
器件 4	7323	16.9	20.1	21.6	见图 5
器件 5	6689	18.9	25.4	25.6	见图 6
器件 6	6132	12.3	18.6	20.1	见图 7
器件 7	7520	11.8	16.9	17.8	见图 8
器件 8	8935	19.8	26.9	22.3	见图 9
器件 9	4213	14.9	20.1	12.3	见图 10

[0074] 通过上述表格,可以看出以本发明设计的材料制备的器件都具有较高的效率,特别是器件5,其外量子效率超过了25%。与此同时,器件对应的发光光谱如图2-图10所示,这些器件的发光光谱的主峰都在650nm左右甚至更红,而目前iphone X等主流OLED屏使用的红光材料的主峰均在620nm左右,本发明的器件发光光谱可以实现更加深红光的发射,从而实现超广色域。

[0075] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

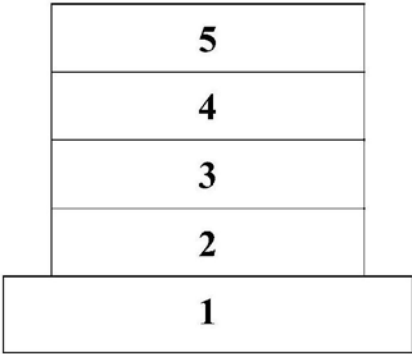


图1

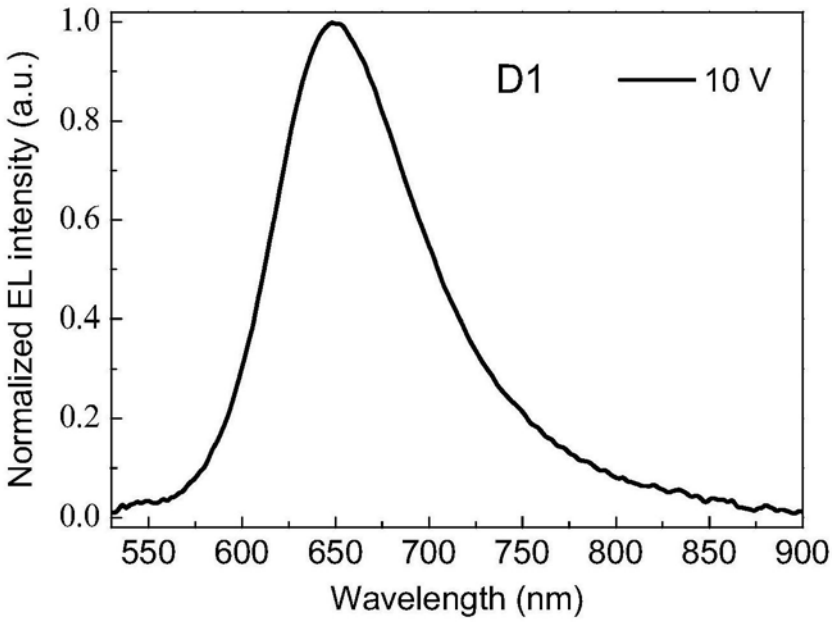


图2

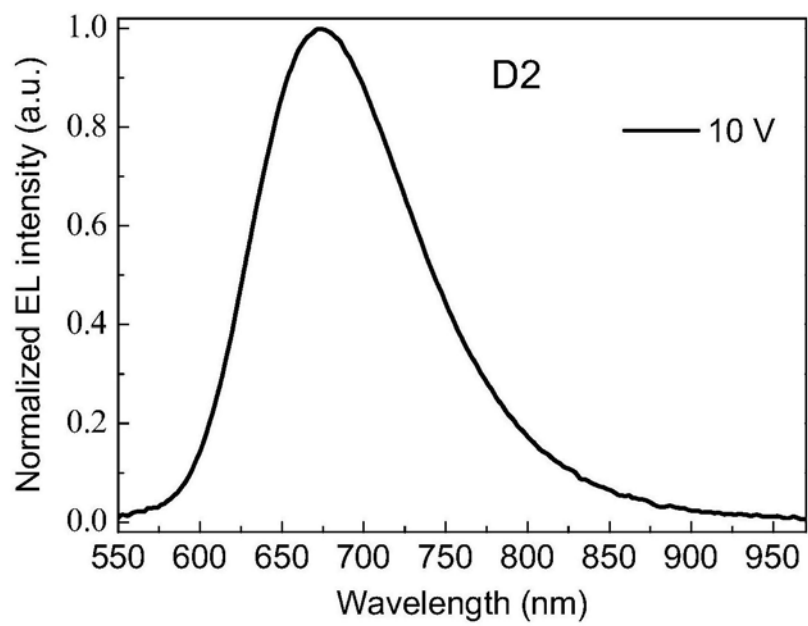


图3

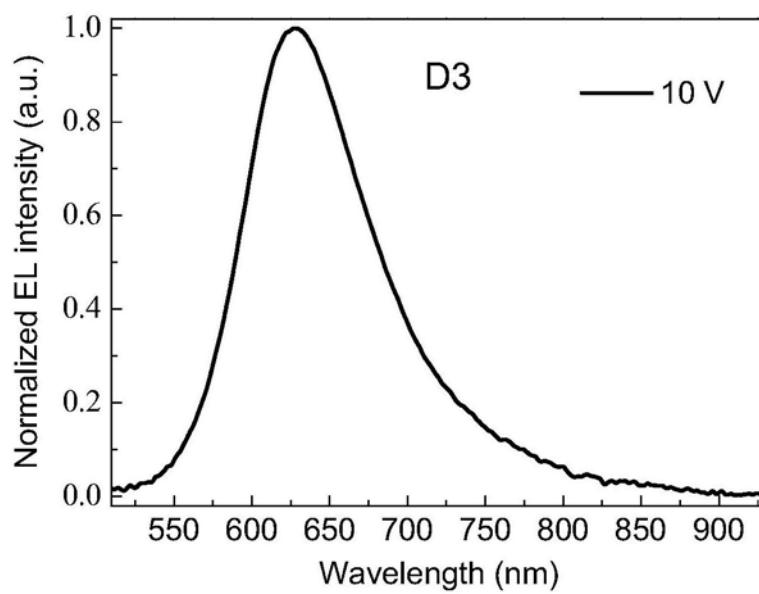


图4

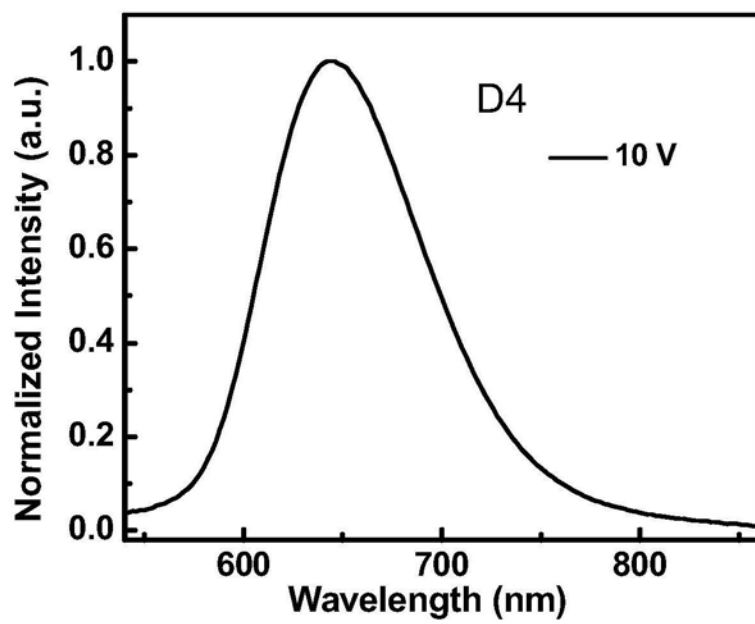


图5

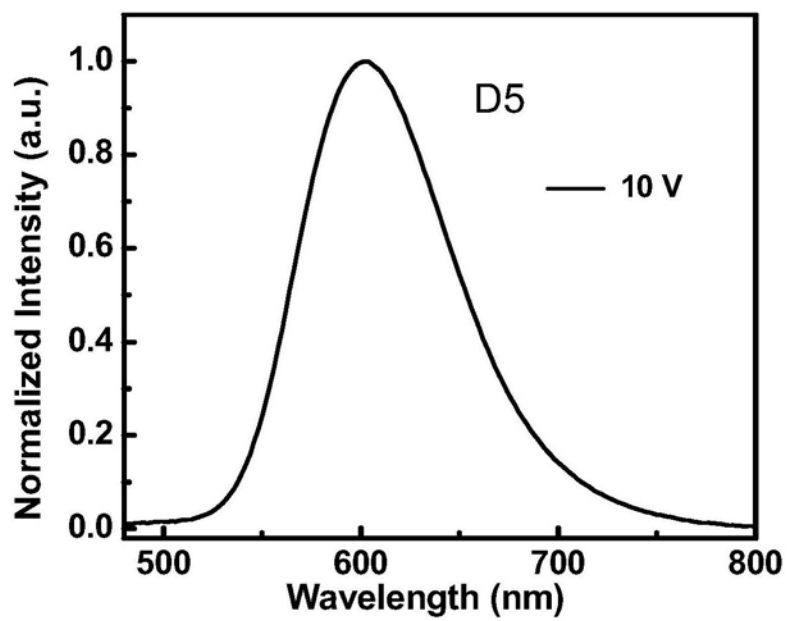


图6

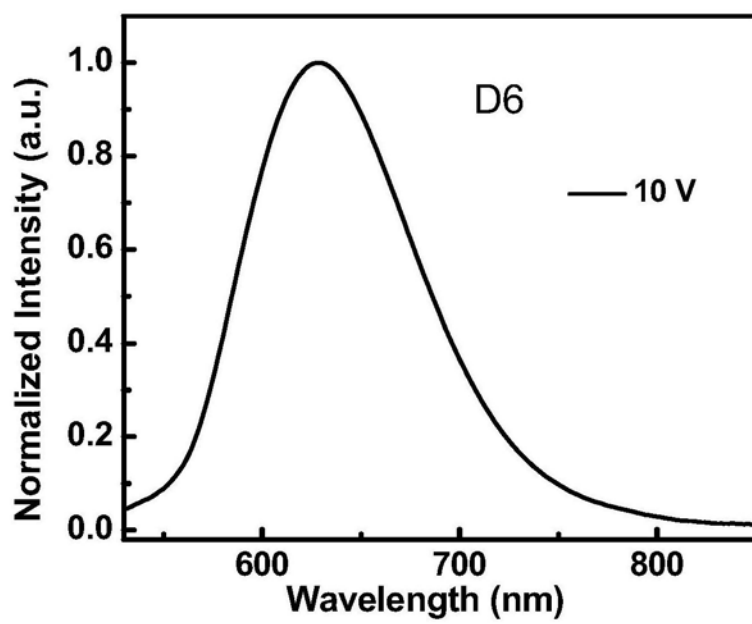


图7

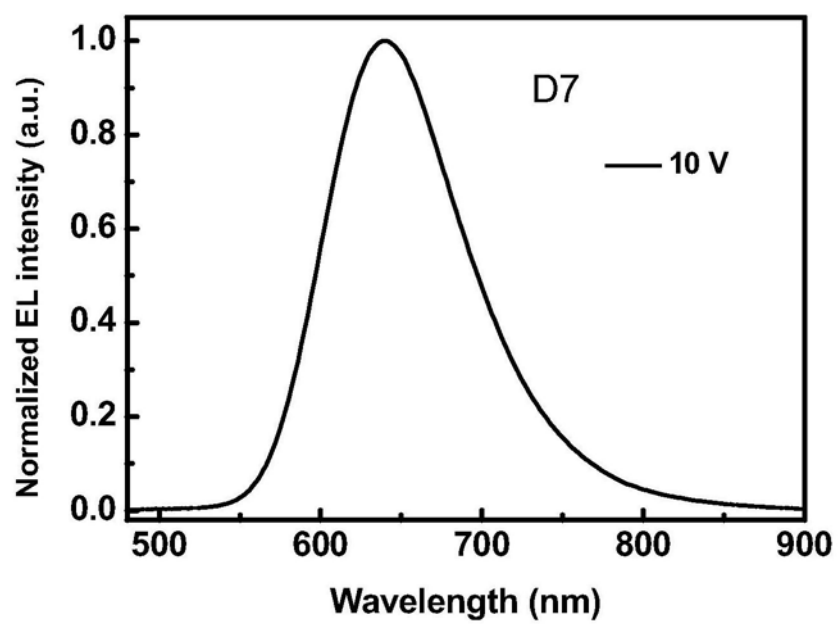


图8

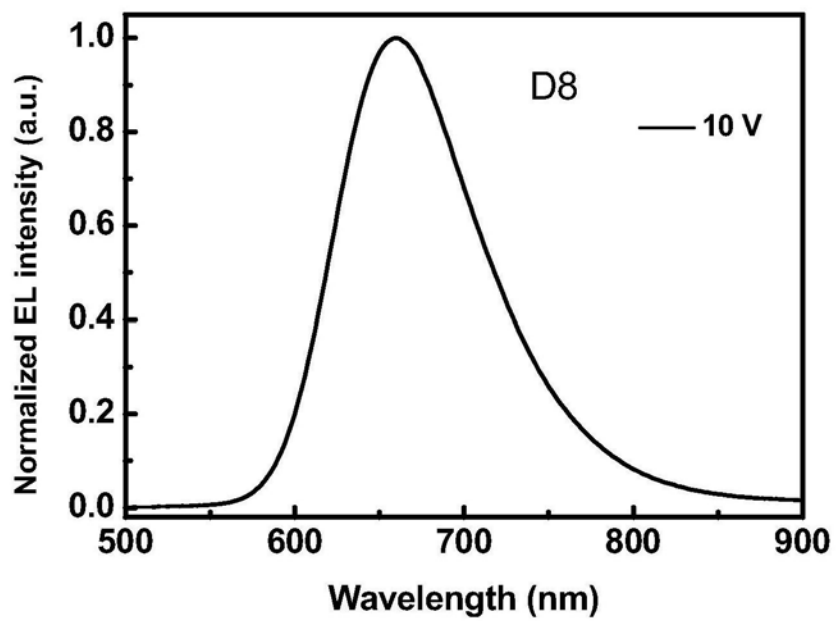


图9

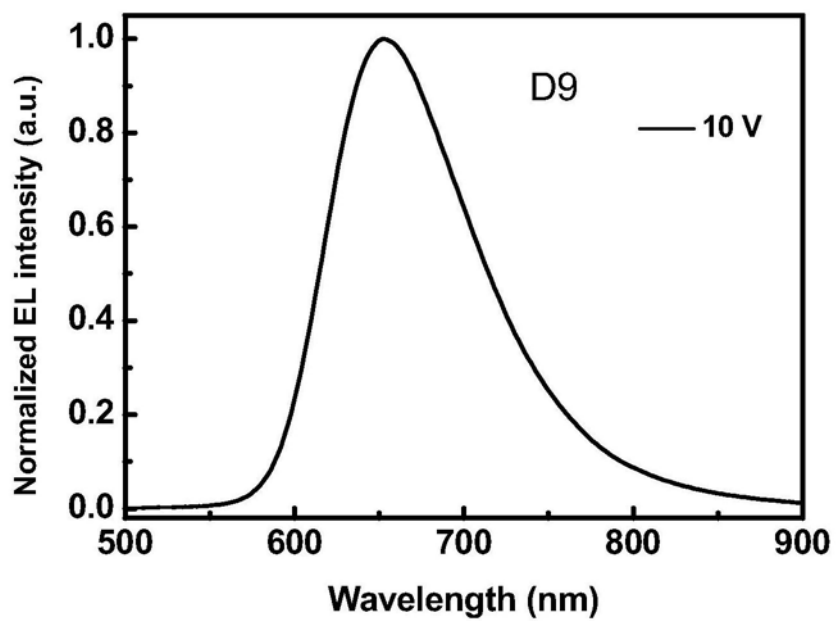


图10

专利名称(译)	一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件		
公开(公告)号	CN109852378A	公开(公告)日	2019-06-07
申请号	CN201910063884.8	申请日	2019-01-23
[标]申请(专利权)人(译)	广东工业大学		
申请(专利权)人(译)	广东工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	广东工业大学		
[标]发明人	刘源 欧阳敏婷 李彦辰 付裕 孙建洲		
发明人	刘源 陈乔登 欧阳敏婷 李彦辰 付裕 孙建洲 邓桂凤 陈倩萍		
IPC分类号	C09K11/06 C07F5/05 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	张春水		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于显示技术领域，具体涉及一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件。本发明提供了一种热活化延迟荧光深红光材料，其结构通式为本发明还提供了一种热活化延迟荧光深红光材料的电致发光器件，包括玻璃、导电玻璃衬底层、空穴传输层、空穴注入层、发光层、电子传输层和阴极层；所述发光层由上述热活化延迟荧光深红光材料制得。本发明提供了一种热活化延迟荧光深红光材料及其电致发光器件，解决了现有TADF材料的深红光领域缺少磷光重金属材料的技术问题。

