



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110129038 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910494759.2

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2019.06.10

(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 487/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

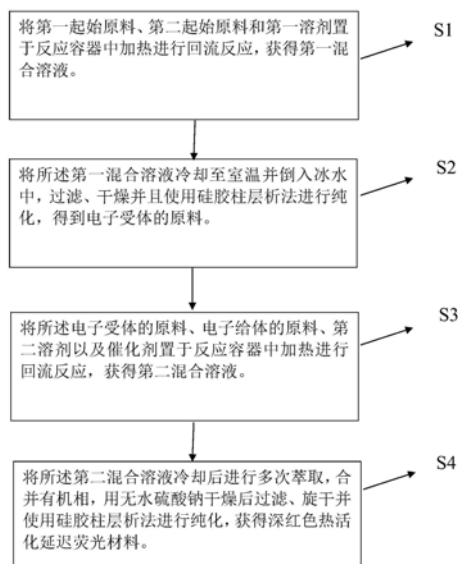
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

深红色热活化延迟荧光材料和其制作方法、电致发光器件

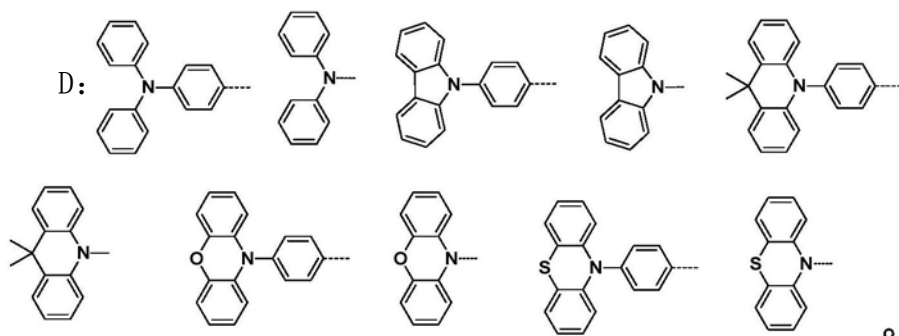
(57)摘要

一种深红色热活化延迟荧光材料和其制作方法,能有效降低所述深红色热活化延迟荧光材料最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的重叠程度,从而获得小的第一单三重态能级差(ΔE_{ST})。本发明还提供一种电致发光器件,透过将所述深红色热活化延迟荧光材料应用于所述电致发光器件的发光层中,从而提高了所述器件的发光效率和抑制了所述器件的效率滚降。

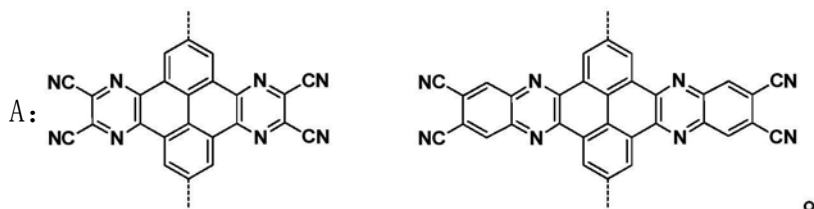


1. 一种深红色热活化延迟荧光材料,所述材料具有含芘的D-A-D结构通式,且结构对称,其中,所述结构通式中D为电子给体、A为电子受体。

2. 根据权利要求1的热活化延迟荧光材料,其中,所述电子给体D具有下列结构中的其中一种:



3. 根据权利要求1或2的热活化延迟荧光材料,其中,所述电子受体A具有下列结构中的其中一种:



4. 一种深红色热活化延迟荧光材料的制作方法,包括以下步骤:

S1、将第一起始原料、第二起始原料和第一溶剂置于反应容器中加热进行回流反应,获得第一混合溶液;

S2、将所述第一混合溶液冷却至室温并倒入冰水中,过滤、干燥并且使用硅胶柱层析法进行纯化,得到电子受体的原料;

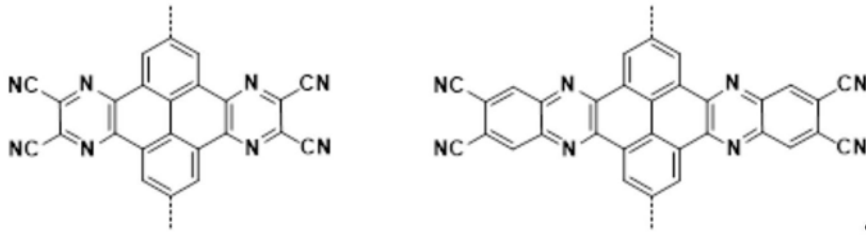
S3、将所述电子受体的原料、电子给体的原料、第二溶剂以及催化剂置于反应容器中加热进行回流反应,获得第二混合溶液;

S4、将所述第二混合溶液冷却后进行多次萃取,合并有机相,用无水硫酸钠干燥后过滤、旋干并使用硅胶柱层析法进行纯化,获得所述深红色热活化延迟荧光材料。

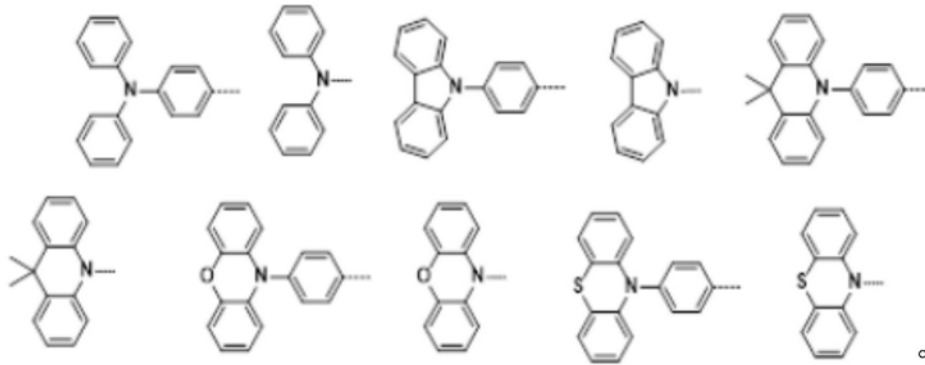
5. 根据权利要求4的深红色热活化延迟荧光材料的制作方法,其中,所述步骤S1中的第一起始原料为2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮,所述第二起始原料为二氨基马来腈或4,5-二氨基邻苯二腈的其中一种。

6. 根据权利要求4的深红色热活化延迟荧光材料的制作方法,其中,所述步骤S1中,所述第一溶剂为乙酸,所述回流反应的回流温度介于摄氏度118-128之间,反应时间至少24小时;所述步骤S3中,所述第二溶剂为四氢呋喃和碳酸钾水溶液的混合溶液或是甲苯和碳酸钾水溶液的混合溶液,所述回流反应的回流温度介于摄氏度75-85之间,反应时间至少24小时。

7. 根据权利要求4的深红色热活化延迟荧光材料的制作方法,其中,所述步骤S2中,所述电子受体的原料具有下列结构中的其中一种:



8. 根据权利要求4或7的深红色热活化延迟荧光材料的制作方法,其中,所述步骤S3中,所述电子给体的原料具有下列结构中的其中一种:



9. 根据权利要求4的深红色热活化延迟荧光材料的制作方法,其中,所述步骤S1、所述步骤S2、所述步骤S3以及所述步骤S4均在水无氧的环境下进行。

10. 一种电致发光器件,包括:

一衬底层;

一空穴注入层,设置于所述衬底层之上;

一空穴传输层,设置于所述空穴注入层之上;

一发光层,设置于所述空穴传输层之上;

一电子传输层,设置于所述发光层之上;以及

一阴极层,设置于所述电子传输层之上;

其中,所述发光层的发光材料为权利要求1或2所述的深红色热活化延迟荧光材料。

深红色热活化延迟荧光材料和其制作方法、电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种显示领域技术,尤其涉及一种深红色热活化延迟发光材料和其制作方法、电致发光器件。

背景技术

[0002] 在有机电致发光二极管(organic light-emitting diodes,OLEDs)中,用于发光层中的热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence,TADF)材料同时具有低成本、环境友好、高效率、以及化学结构稳定的优点,吸引了众多研究者的关注。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(reverse intersystem crossing,RISC)回到单重态,再通过辐射跃迁至基态而发光,从而同时利用单、三重态激子,可以实现100%的内量子效率(internal quantum efficiency,IQE)。

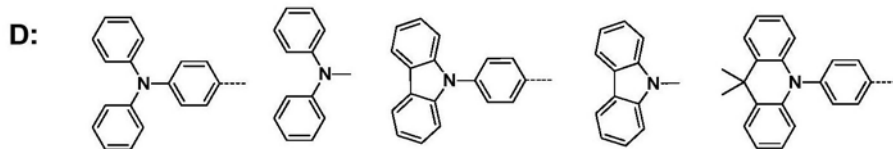
[0003] 对于TADF材料,小的 E_{ST} 以及高的光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield,PLQY)是制备高效率OLED的必要条件。目前,绿光和蓝光TADF材料已经获得超过30%的外量子效率(external quantum efficiency,EQE);但是红光TADF材料由于能隙规则(energy gap law),无法获得优异的器件性能,且效率滚降严重。

发明内容

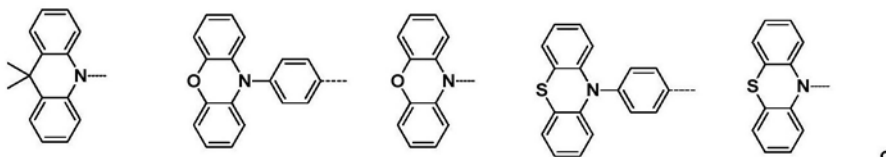
[0004] 鉴于现有技术的不足,本发明以对称苊基的单氰基吡嗪作为电子受体,并和电子给体组成深红光的TADF分子,能有效降低最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital,HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest occupied molecular orbital,LUMO)的重叠程度,从而获得小的第一单三重态能级差(ΔE_{ST}),从而提高器件的效率和抑制TADF器件的效率滚降。通过高分辨质谱以及元素分析对所述TADF分子的结构进行确认,然后对所述TADF分子的光物理性能进行了详细的研究,最后基于所述TADF分子制备了一系列高性能的深红光TADF OLED。

[0005] 为解决上述问题,本发明提供一种深红色热活化延迟荧光材料,所述材料具有含苊的D-A-D结构通式,且结构对称,其中所述D为电子给体,A为电子受体。

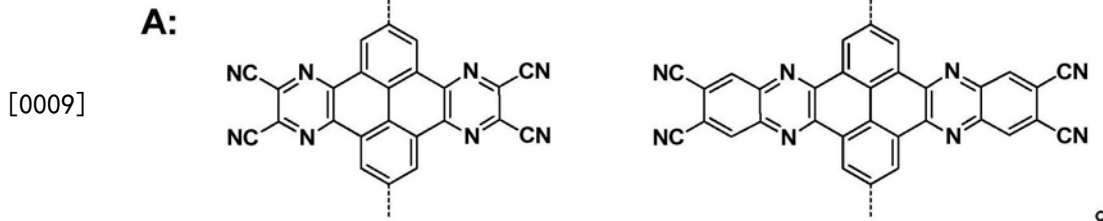
[0006] 具体地,所述电子给体D具有下列结构中的其中一种:



[0007]



[0008] 具体地,所述电子受体A具有下列结构中的其中一种:



[0010] 本发明还提供一种深红色热活化荧光材料的制作方法,包括以下步骤:

[0011] S1、将第一起始原料、第二起始原料和第一溶剂置于反应容器中加热进行回流反应,获得第一混合溶液;

[0012] S2、将所述第一混合溶液冷却至室温并倒入冰水中,过滤、干燥并且使用硅胶柱层析法进行纯化,得到电子受体的原料;

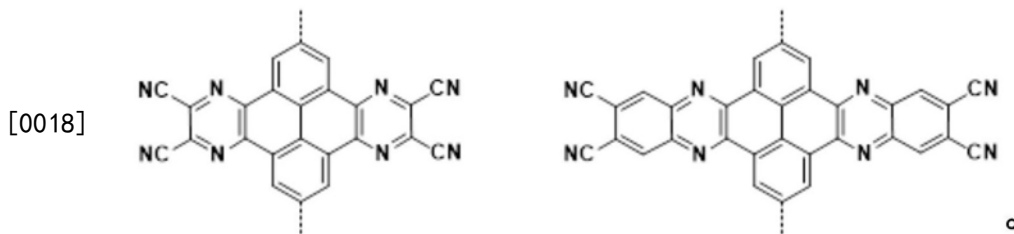
[0013] S3、将所述电子受体的原料、电子给体的原料、第二溶剂以及催化剂置于反应容器中加热进行回流反应,获得第二混合溶液;

[0014] S4、将所述第二混合溶液冷却后进行多次萃取,合并有机相,用无水硫酸钠干燥后过滤、旋干并使用硅胶柱层析法进行纯化,获得所述深红色热活化延迟荧光材料。

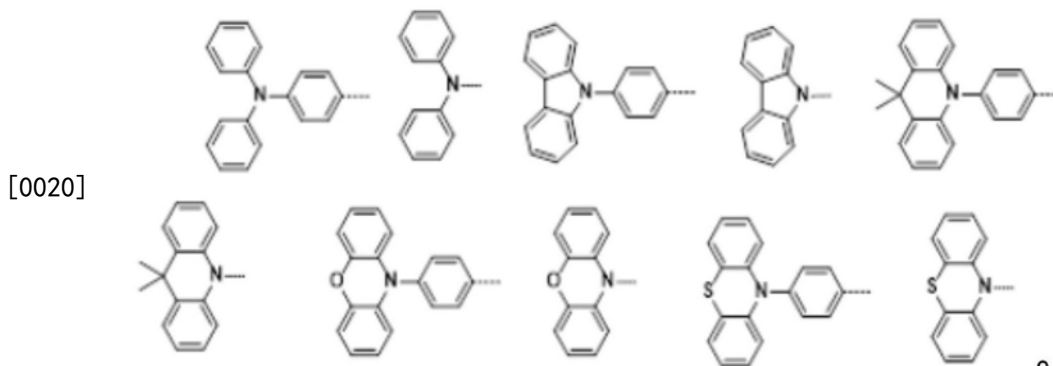
[0015] 具体地,所述步骤S1中的第一起始原料为2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮,所述第二起始原料为二氨基马来腈或4,5-二氨基邻苯二腈的其中一种。

[0016] 具体地,所述步骤S1中,所述第一溶剂为乙酸,所述回流反应的回流温度介于摄氏度118-128之间,反应时间至少24小时;所述步骤S3中,所述第二溶剂为四氢呋喃和碳酸钾水溶液的混合溶液或是甲苯和碳酸钾水溶液的混合溶液,所述回流反应的回流温度介于摄氏度75-85之间,反应时间至少24小时。

[0017] 具体地,所述步骤S2中,所述电子受体的原料具有下列结构中的其中一种:



[0019] 具体地,所述步骤S3中,所述电子给体的原料具有下列结构中的其中一种:



[0021] 具体地,所述步骤S1、所述步骤S2、所述步骤S3以及所述步骤S4均在无水无氧的环境下进行。

[0022] 本发明还提供一种电致发光器件,包括:

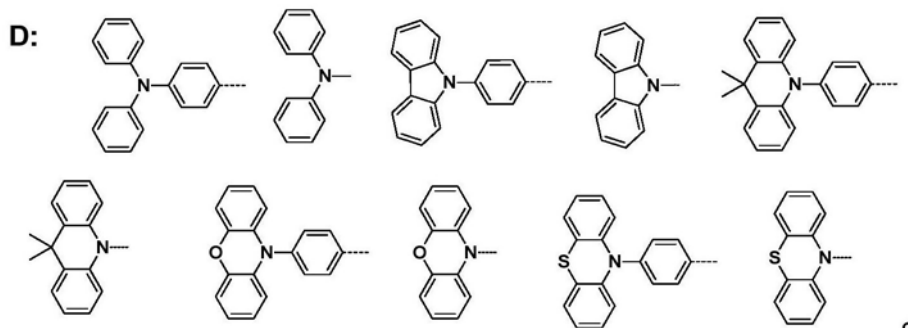
- [0023] 一衬底层；
- [0024] 一空穴注入层，设置于所述衬底层之上；
- [0025] 一空穴传输层，设置于所述空穴注入层之上；
- [0026] 一发光层，设置于所述空穴传输层之上；
- [0027] 一电子传输层，设置于所述发光层之上；以及
- [0028] 一阴极层，设置于所述电子传输层之上；
- [0029] 其中，所述发光层的发光材料为深红色热活化延迟荧光材料。
- [0030] 有益效果为：本发明提供一种深红色热活化延迟荧光材料和其制作方法，所述材料结构对称且具有大平面、刚性的茈，能有效降低最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 的重叠程度，从而获得小的第一单三重态能级差 (ΔEST)。本发明还提供一种电致发光器件，透过将所述深红色热活化延迟荧光材料应用于所述电致发光器件的发光层中，从而提高了所述器件的发光效率和抑制了所述器件的效率滚降。

附图说明

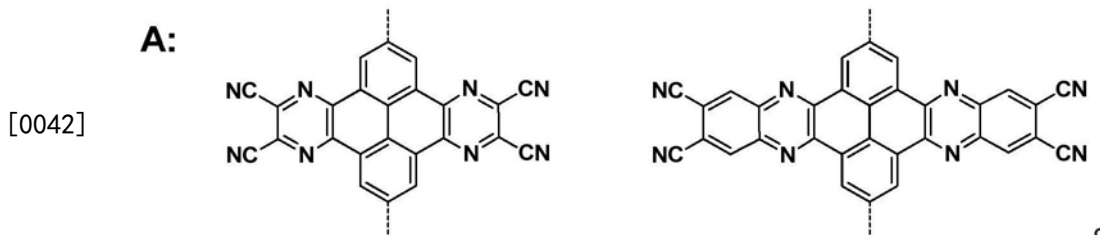
- [0031] 下面结合附图和实施例对本发明做更进一步的描述。
- [0032] 图1为本发明的深红色热活化延迟荧光材料制作方法的步骤流程图。
- [0033] 图2本发明实施例2所制作的深红色热活化延迟荧光材料的最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 分布图。
- [0034] 图3为实施例2和实施例3所制作的深红色热活化延迟荧光材料的荧光发射光谱图。
- [0035] 图4为本发明实施例中所述的电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

- [0036] 为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。
- [0037] 实施例1
- [0038] 本实施例提供一种深红色热活化延迟荧光材料，所述材料具有含茈的D-A-D结构通式，且结构对称，其中D为电子给体，A为电子受体。
- [0039] 具体地，所述电子给体D具有下列结构中的其中一种：



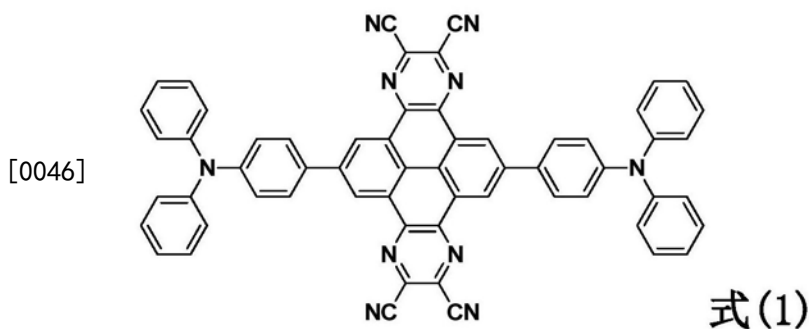
- [0041] 具体地，所述电子受体A具有下列结构中的其中一种：



[0043] 请参考图1,图1为本发明的深红色热活化延迟荧光材料制作方法的步骤流程图。

[0044] 本发明还提供一种深红色热活化延迟荧光的制作方法,为了更加清楚的说明,下面通过实施例2-3来具体说明。

[0045] 实施例2



[0047] 合成如式(1)的深红色热活化延迟荧光材料的具体步骤如下:

[0048] 步骤1、将第一起始原料(2,7-二溴苝-4,5,9,10-四酮,4.20g,10mmol)、第二起始原料(二氨基马来腈,1.08g,10mmol)以及第一溶剂(乙酸,40ml)置于反应容器中,在氩气的保护下,于摄氏度120的温度下进行回流反应至少24小时,得到第一混合溶液;

[0049] 步骤2、待所述第一混合溶液冷却至室温后,倒入冰水(300ml)中并且过滤,滤出之滤饼用水洗数次并且干燥,之后使用硅胶柱层析法进行纯化,用二氯甲烷淋洗后得到目标化合物,将所述目标化合物旋转蒸发并真空干燥后得到电子受体的原料(2,9-二溴吡嗪[2',3':9,10]菲罗啉[4,5-fgh]喹喔啉-5,6,12,13-四氰基,4.68g,产率83%),其中所述电子受体的原料为黄色固体。分析结果为(HRMS[M+H]+calcd.for C₂₄H₄Br₂N₈:561.8926; found:561.8936. Anal. Calcd for C₂₄H₄Br₂N₈:C,51.10;H,0.71;N,19.86;found:C,51.21;H,0.73;N,19.82.)

[0050] 步骤3、将所述电子受体的原料(2,9-二溴吡嗪[2',3':9,10]菲罗啉[4,5-fgh]喹喔啉-5,6,12,13-四氰基,2.82g,5mmol)、电子给体的原料(4-(二苯基氨基)-苯硼酸3.18g,11mmol)、第二溶剂(甲苯,100ml、碳酸钾水溶液,1.6M)以及催化剂(四三苯基磷钨,0.24g,0.2mmol)置于反应容器中,在氩气的保护下,于摄氏度80的温度下进行回流反应至少24小时,得到第二混合溶液。

[0051] 其中,所述第二溶剂也可以为四氢呋喃和碳酸钾水溶液的混合溶液。

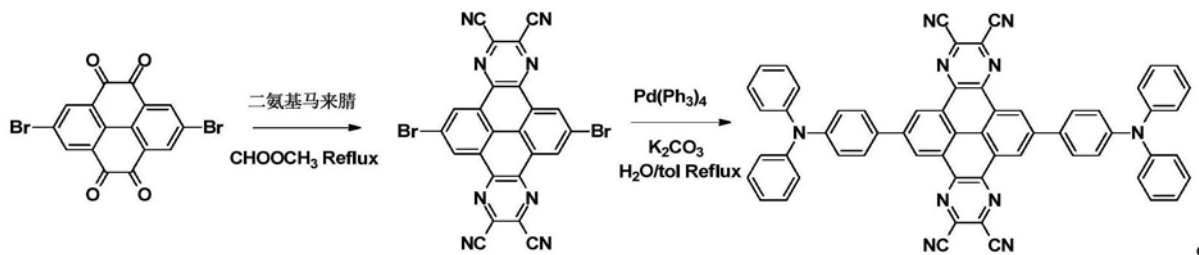
[0052] 步骤4、将所述第二混合溶液使用二氯甲烷萃取三次再水洗三次,并使用无水硫酸钠干燥、过滤、旋干,之后使用硅胶层析法纯化,再用石油醚和二氯甲烷以体积比1:2配置的溶液进行淋洗,得到如式(1)的化合物1(3.66g,产率82%),其中化合物1为红色固体,也是本实施例所制作的深红色热活化延迟荧光材料。分析结果为(HRMS[M+H]+calcd.for C₆₀H₃₂N₁₀:892.2811; found:892.2819. Anal. Calcd for C₆₀H₃₂N₁₀:C,80.70;H,3.61;N,

15.69; found: C, 80.78; H, 3.64; N, 15.63.)

[0053] 本实施例所制作的所述深红色热活化延迟荧光材料的最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 分布图如图2所示。

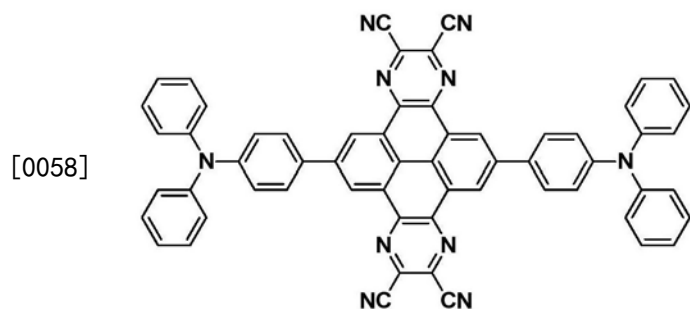
[0054] 所述实施例2的化学反应流程如下:

[0055]



[0056] 本实施例通过不同的官能基搭配,设计出合成产率高且光致发光效率高的深红色热活化延迟荧光材料。

[0057] 实施例3



[0059] 合成如式(1)的深红色热活化延迟荧光材料的具体步骤如下:

[0060] 步骤1、将第一起始原料(2,7-二溴芘-4,5,9,10-四酮,4.20g,10mmol)、第二起始原料(4,5-二氨基邻苯二腈,1.58g,10mmol)以及第一溶剂(乙酸,40ml)置于反应容器中,在氩气的保护下,于摄氏度120的温度下进行回流反应至少24小时,得到第一混合溶液;

[0061] 步骤2、待所述第一混合溶液冷却至室温后,倒入冰水(300ml)中并过滤,滤出之滤饼用水洗数次并且干燥,之后使用硅胶柱层析法进行纯化,用二氯甲烷淋洗后得到目标化合物,将所述目标化合物旋转蒸发并真空干燥后得到电子受体的原料(2,11-二溴吡嗪[2',3':9,10]菲罗啉[4,5-abc]吩嗪-6,7,15,16-四氰基,5.38g,产率81%),其中所述电子受体的原料为黄色固体。分析结果为(HRMS[M+H]+calcd.for C₃₂H₈Br₂N₈:661.9239;found:661.9252.Anal.Calcd for C₃₂H₈Br₂N₈:C,57.86;H,1.21;N,16.87;found:C,57.82;H,1.23;N,16.89.)

[0062] 步骤3、将所述电子受体的原料(2,11-二溴吡嗪[2',3':9,10]菲罗啉[4,5-abc]吩嗪-6,7,15,16-四氰基,3.32g,5mmol)、电子给体的原料(4-(二苯基氨基)-苯硼酸3.18g,11mmol)、第二溶剂(甲苯,100ml、碳酸钾水溶液,1.6M)以及催化剂(四三苯基磷钯,0.24g,0.2mmol)置于反应容器中,在氩气的保护下,于摄氏度80的温度下进行回流反应至少24小时,得到第二混合溶液。

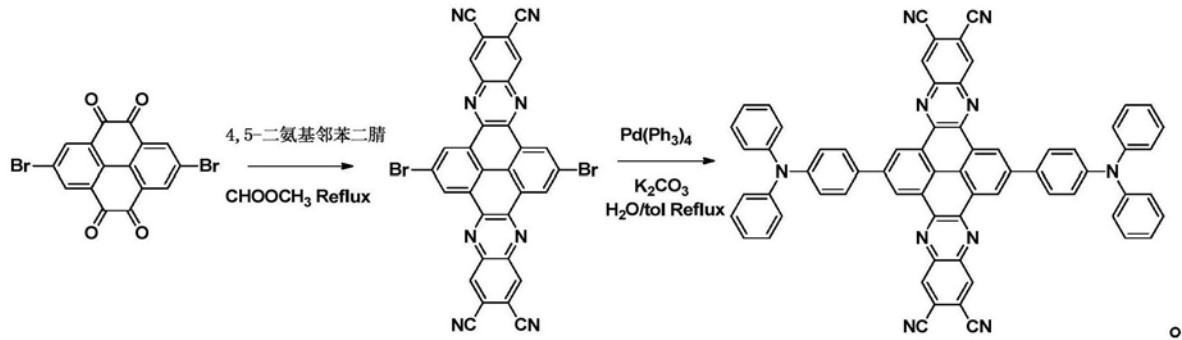
[0063] 其中,所述第二溶剂也可以为四氢呋喃和碳酸钾水溶液的混合溶液。

[0064] 步骤4、将所述第二混合溶液使用二氯甲烷萃取三次再水洗三次,并使用无水硫酸

钠干燥、过滤、旋干,之后使用硅胶层析法纯化,再用石油醚和二氯甲烷以体积比1:2配置的溶液进行淋洗,得到如式(2)的化合物2(1.02g,产率81%),其中化合物2为红色固体,也是本实施例制作的深红色热活化延迟荧光材料。分析结果为(HRMS[M+H]⁺+calcd.for C₆₈H₃₆N₁₀:992.3124;found:992.3135.Anal.Calcd for C₆₈H₃₆N₁₀:C,82.24;H,3.65;N,14.10;found:C,82.27;H,3.67;N,14.04.)

[0065] 所述实施例3的化学反应流程如下:

[0066]



[0067] 本实施例通过不同的官能基搭配,设计出合成产率高且光致发光效率高的深红色热活化延迟荧光材料。

[0068] 下面对实施例2、实施例3制作的深红色热活化延迟荧光材料进行参数分析,分析数据如下表(1)所示。

[0069]

| | PL Peak (nm) | S ₁ (eV) | T ₁ (eV) | ΔE _{ST} (eV) | PLQY (%) |
|------|--------------|---------------------|---------------------|-----------------------|----------|
| 化合物1 | 726 | 2.22 | 2.03 | 0.19 | 73 |
| 化合物2 | 768 | 2.11 | 1.91 | 0.20 | 61 |

[0070] 表(1)

[0071] 请参考图3,图3为实施例2和实施例3所制作的深红色热活化延迟荧光材料的荧光发射光谱图。

[0072] 本发明还提供一种电致发光器件,为了更加清楚的说明,下面通过实施例4来具体说明。

[0073] 实施例4

[0074] 如图4所示,本发明还提供一种电致发光器件,包含:一衬底层1;一空穴注入层2,设置于所述衬底层1之上;一空穴传输层3,设置于所述空穴注入层2之上;一发光层4,设置于所述空穴传输层3之上;一电子传输层5,设置于所述发光层之上;以及一阴极层6,设置于所述电子传输层5之上。

[0075] 更进一步地,所述衬底层1的材料包括玻璃和导电玻璃(ITO),在清洗过后的所述衬底层1于真空条件下依序蒸镀30nm的2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(HATCN)、40nm的4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]-TAPC、1,3-bis(9H-carbazol-9-yl)benzene-mCP、1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯-Tm3PyPB形成所述空穴注入层2、所述空穴传输层3、所述发光层4(主体为4,4'-N,N'-二吡啶联苯-CBP)和所述电子传输层5(1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯-Tm3PyPB),最后再在所述电子传输层5上蒸镀一层1nm的氟化锂和100nm的铝,形成所述阴极层6,最终制成所述电致发光器件。

[0076] 更进一步地,本发明还将实施例2和实施例3所制作的化合物1和化合物2作为实施例4的所述电致发光器件发光层的客体,得到第一电致发光器件和第二电致发光器件,所述第一电致发光器件和第二电致发光器件的最高亮度、电致发光峰(EL peak)和最大外量子效率等数据如表(2)所示。

[0077]

| 器件 | 最高亮度 (cd/m ²) | EL peak (nm) | 最大外量子效率 (%) |
|----------|------------------------------|-----------------|----------------|
| 第一电致发光器件 | 1895 | 695 | 11 |
| 第二电致发光器件 | 1583 | 737 | 9 |

[0078] 表(2)

[0079] 本次测试由带有校正过的硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley2400Sourcemeeter、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。

[0080] 使用本发明所提供的深红色热活化延迟荧光材料所制作的电致发光器件具有较高的发光亮度,制作效率高且使用寿命长。

[0081] 综上所述,虽然本发明已以优选实施例揭露如上,但上述优选实施例并非用以限制本发明,本领域的普通技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,均可作各种更动与润饰,因此本发明的保护范围以权利要求界定的范围为准。

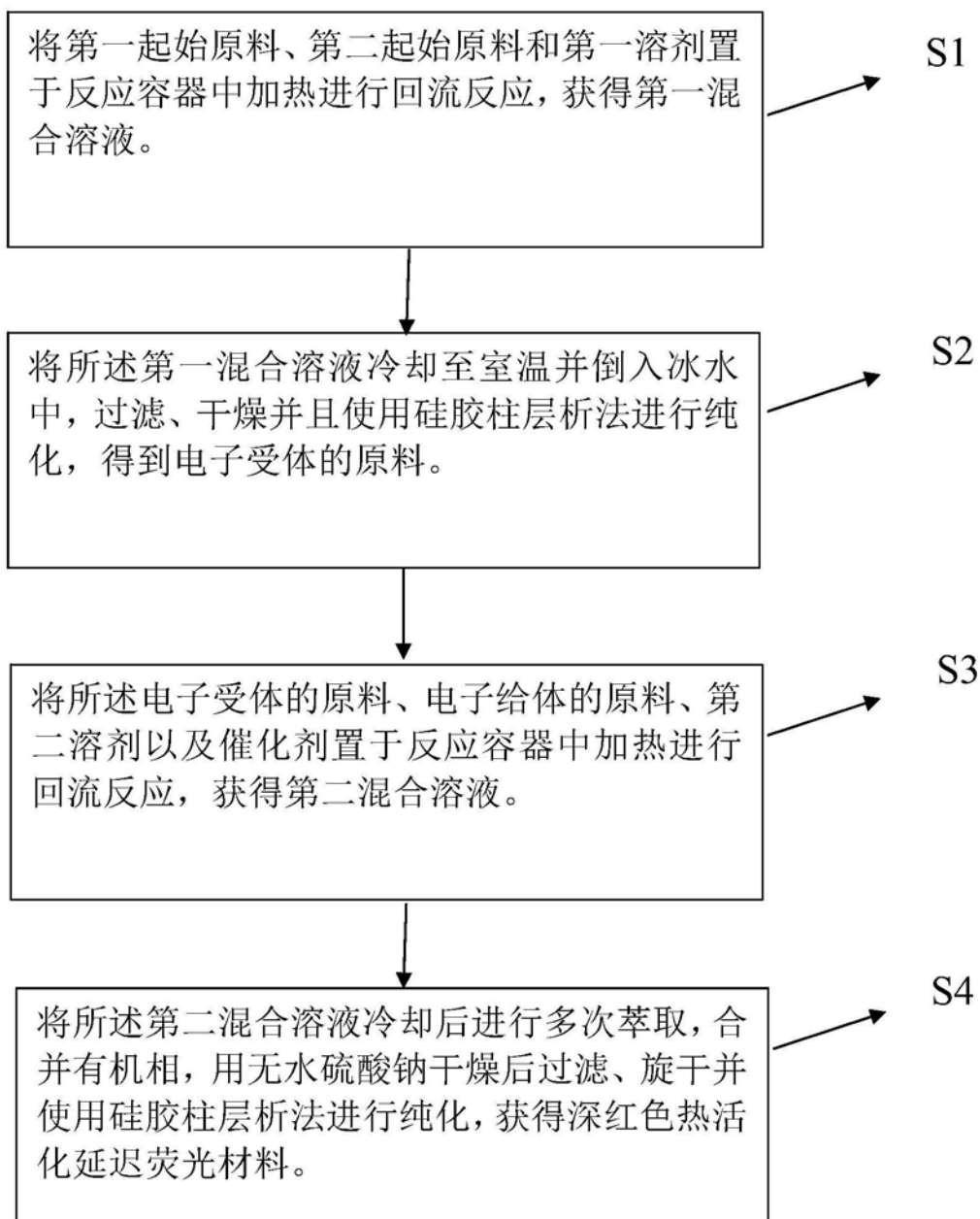


图1

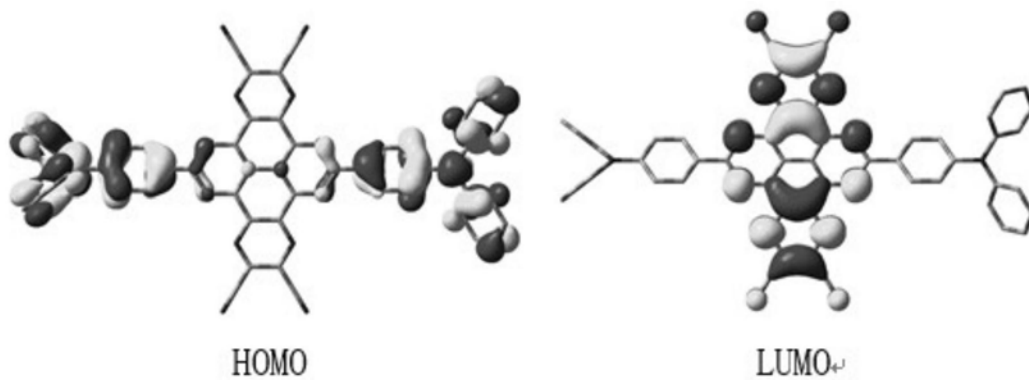


图2

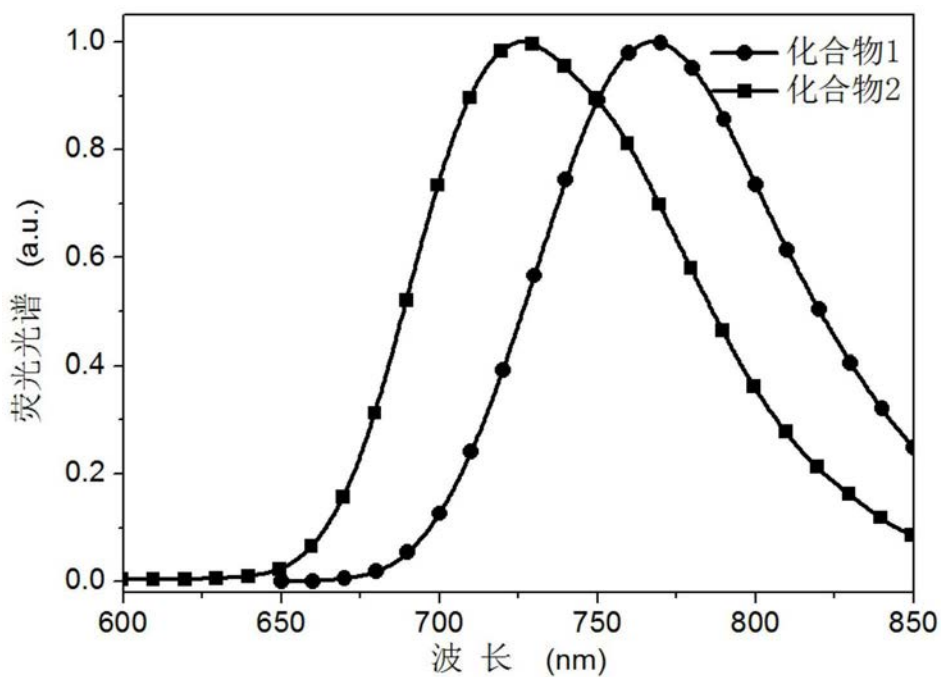


图3

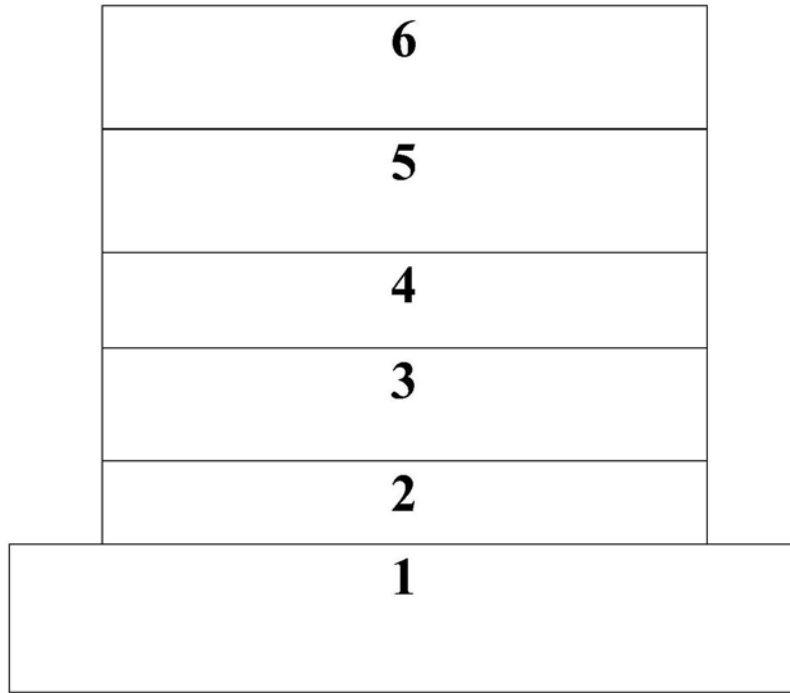


图4

| | | | |
|---------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 深红色热活化延迟荧光材料和其制作方法、电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | CN110129038A | 公开(公告)日 | 2019-08-16 |
| 申请号 | CN201910494759.2 | 申请日 | 2019-06-10 |
| [标]发明人 | 王彦杰 | | |
| 发明人 | 王彦杰 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07D487/06 H01L51/50 H01L51/54 | | |
| CPC分类号 | C07D487/06 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0072 H01L51/5012 | | |
| 代理人(译) | 黄威 | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

一种深红色热活化延迟荧光材料和其制作方法，能有效降低所述深红色热活化延迟荧光材料最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的重叠程度，从而获得小的第一单三重态能级差(ΔE_{ST})。本发明还提供一种电致发光器件，透过将所述深红色热活化延迟荧光材料应用于所述电致发光器件的发光层中，从而提高了所述器件的发光效率和抑制了所述器件的效率滚降。

