



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108048076 A

(43)申请公布日 2018.05.18

(21)申请号 201711085072.0

(22)申请日 2017.11.07

(71)申请人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路11号

(72)发明人 盛磊 高树坤 王正 刘晓玲
胡葆华 王元贵

(74)专利代理机构 烟台智宇知识产权事务所
(特殊普通合伙) 37230

代理人 李增发

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/10(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

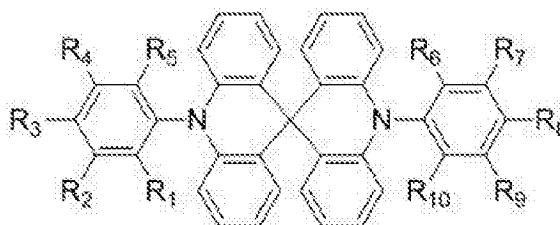
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

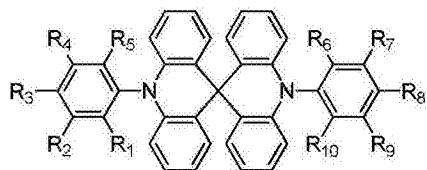
一种热活化延迟荧光材料及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种热活化延迟荧光材料及其应用,该类材料具有符合式(I)所示的分子结构,该类结构具有非常小的三重态-单重态能级差、合适的分子能级、良好的薄膜稳定性,可以实现热活化延迟荧光发光并作为有机电致发光器件的发光层,应用在有机电致发光领域中。



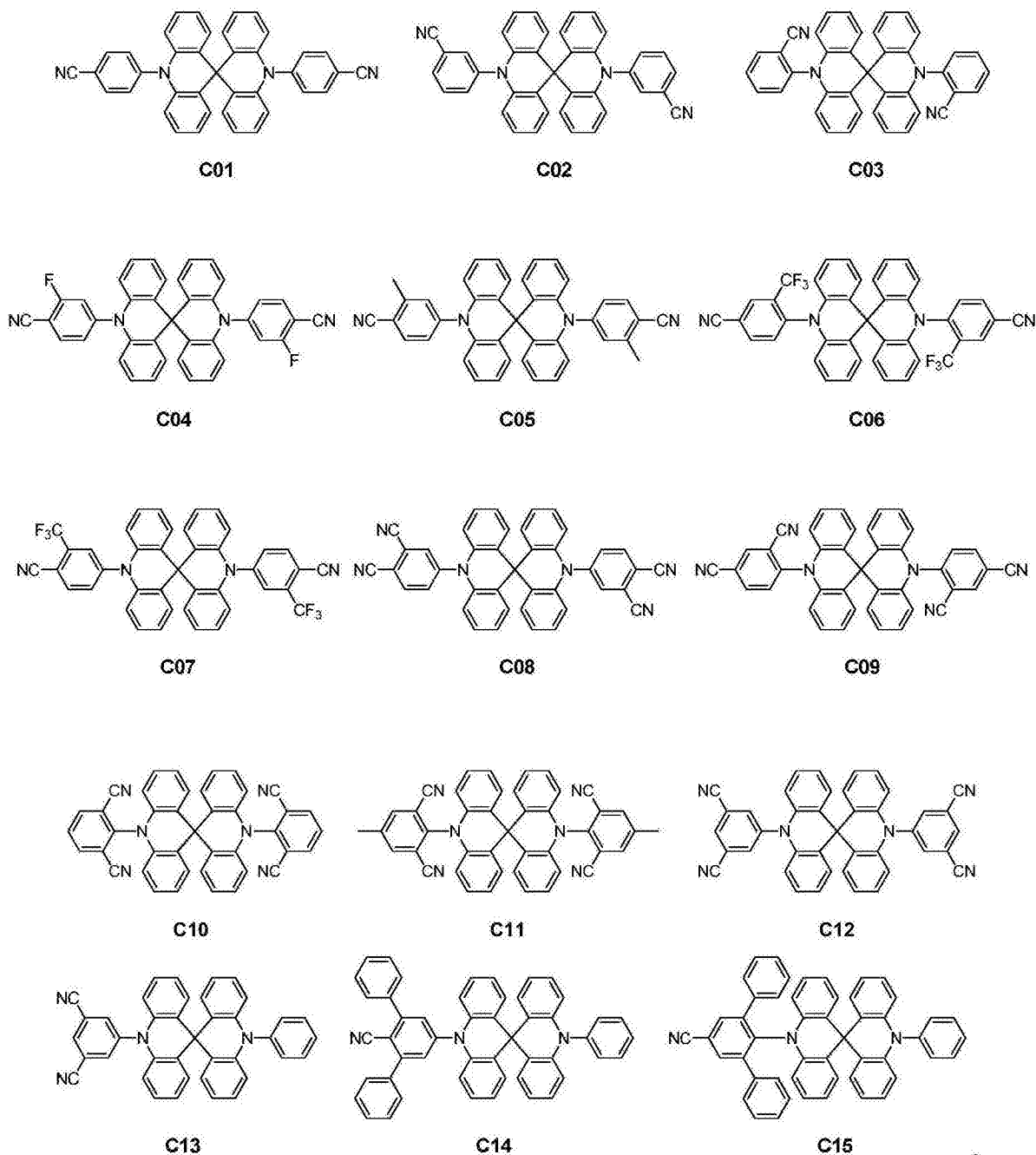
1. 一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,具有符合式(I)所示的分子结构:



式(I)

其中, R₁-R₁₀相同或不同,并且各自独立地代表H原子、F原子、氰基、甲基、三氟甲基、苯基中的一种,且R₁-R₁₀之中至少有一个为氰基取代基。

2. 如权利要求1所述的一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,材料选自以下结构中的一种:



3. 一种热活化延迟荧光材料的应用, 其特征在于, 在所制备的有机电致发光器件中, 至少有一个功能层含有本发明所述材料。

4. 如权利要求3所述的一种热活化延迟荧光材料的应用, 其特征在于, 所述材料应用在有机电致发光器件的发光层之中。

一种热活化延迟荧光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,涉及一种可实现热活化延迟荧光发光的小分子有机电致发光材料,并涉及该材料在有机电致发光领域中的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(OLED)产生于上世纪80年代,它具有自发光、广视角、相应速度快、色域宽广、可实现柔性显示等诸多优点,经过三十年的不断发展,该技术已逐步走向成熟,目前,有机电致发光技术,已经广泛应用在智能手机、平板电视、虚拟现实等诸多商品中。

[0003] 有机电致发光器件是一种电流驱动的发光器件,按照发光机制的不同,可以分为荧光器件和磷光器件两种,当电荷从电极注入器件时,由于电子自旋方向的随机性,单重态激子的比例只有25%,另外75%为三重态激子,一般情况下,荧光器件只能利用单重激发态激子发光,而磷光器件可以同时应用单重态激子和三重态激子的能量,因此,磷光器件的效率远大于荧光器件。

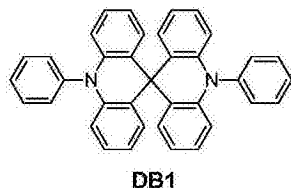
[0004] 磷光器件的效率高于荧光器件,不过,磷光器件也有其不足之处,如磷光材料主要是含有贵金属的配合物,特别是金属铱和铂的配合物,由于金属铱和铂本身价格昂贵,因此,磷光材料的价格极其昂贵,这也限制了磷光材料的应用空间。

[0005] 因此,开发使用荧光材料作为发光分子,且能够实现高效发光的OLED器件,这样的研究方向显得极具吸引力。

[0006] 2012年,C.Adachi在Nature上发表论文(Nature.,2012,492,234),首次报道了一种基于热活化延迟荧光(TADF)机制,实现高效发光的荧光器件,由于该类材料能够同时利用单重态激子和三重态激子的能量发光,因此其器件效率远高于传统的荧光材料,其发光效率,在理论上与磷光材料相当,因此,新型TADF材料的开发,为高效率荧光器件的制作,带来了新的方向。

[0007] 为了实现TADF发光,有机材料需要具有极小的三重激发态-单重激发态能级差(ΔE_{st}),这样才能够保证在激发情况下,三重态激子可进行反系间跨越,从而实现热活化延迟荧光发光。在分子结构上,TADF材料常常需要具有电子给体结构单元(简称D)和电子受体结构单元(简称A),由此组成的D-A型分子结构,有利于实现热活化延迟荧光发光。

[0008] 2002年,日本专利JP2002265938公开了一类含有螺型中心的荧光材料,其代表结构如下式DB1所示:



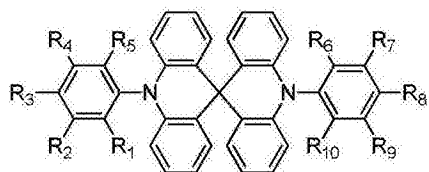
[0009] 在2002年,热活化延迟荧光现象尚未被发现,专利JP2002265938所涉及的材料按照常规荧光材料进行结构设计,虽然DB1展示了较好的空穴传输能力和优良的薄膜稳定性,

但是,由于DB1结构中,缺少电子受体结构单元,因此,DB1不具有热活化延迟荧光材料的性能,无法有效利用三重态激子发光,也因此,使用DB1为功能层制备的有机电致发光器件,器件效率较低。

发明内容

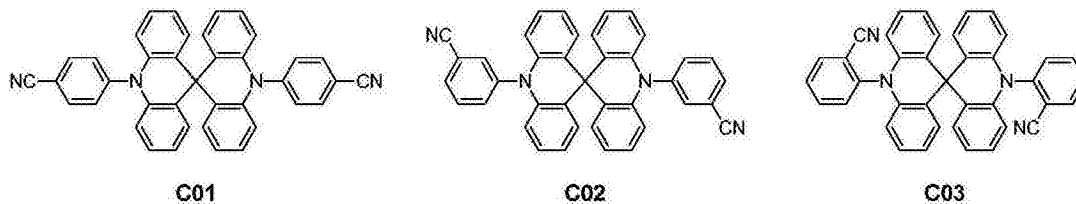
[0010] 本发明所要解决的技术问题是,提供一类具有螺型结构的小分子有机电致发光材料,该类材料具有D-A型分子结构和非常小的 ΔE_{st} ,可实现热活化延迟荧光发光,该类材料可以作为小分子有机电致发光器件的发光层,应用在有机电致发光领域中。

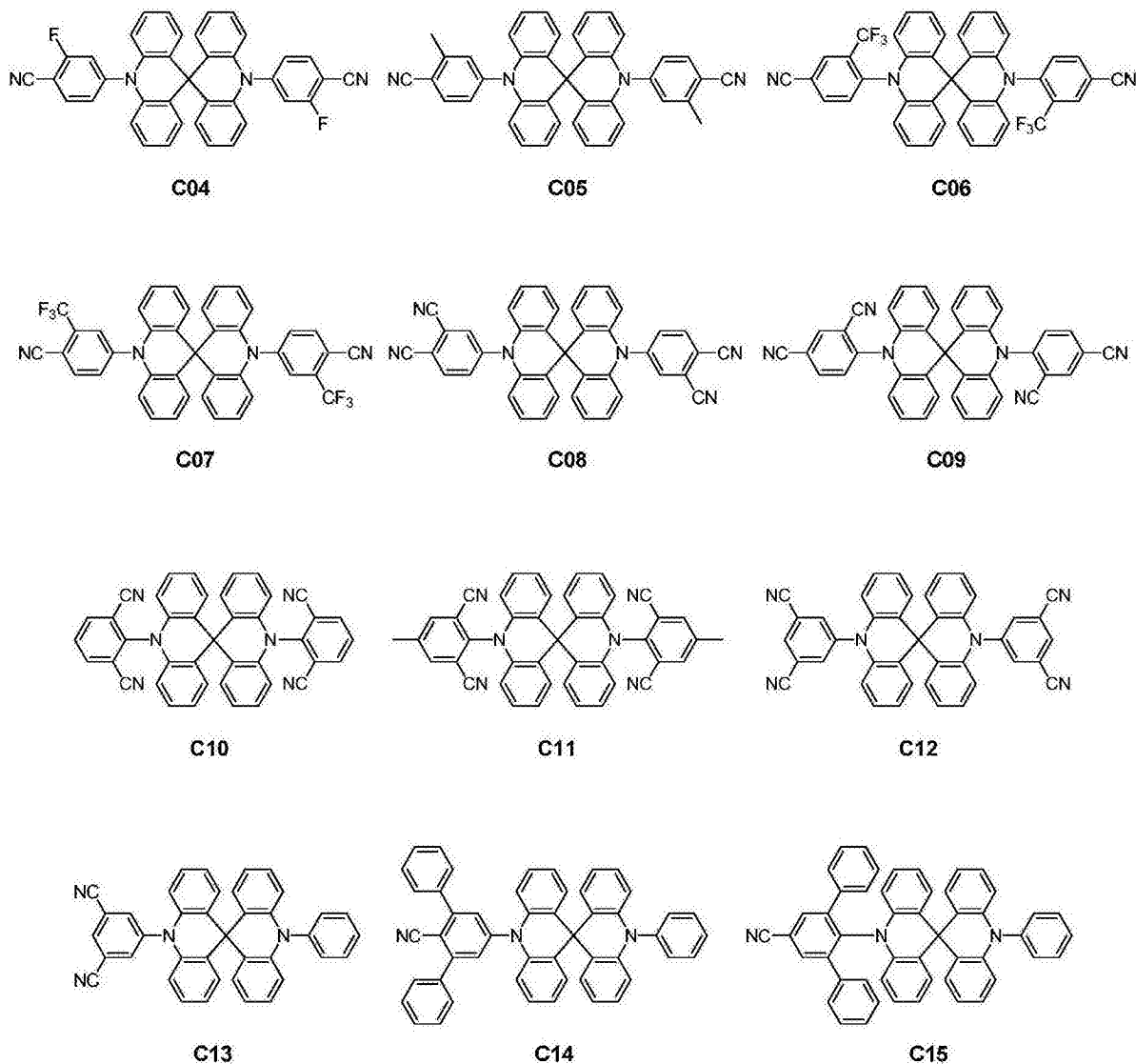
[0011] 本发明解决上述技术问题的方案如下:一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,具有如式(I)所示的结构:



式(I)

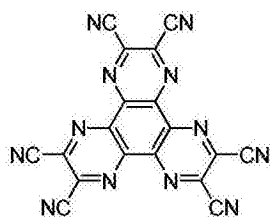
其中, R_1 - R_{10} 相同或不同,独立代表H原子、F原子、氰基、甲基、三氟甲基、苯基中的一种,且 R_1 - R_{10} 之中至少有一个为氰基取代基,进一步该类材料选择以下结构中的一种:



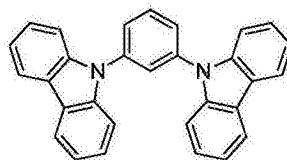


[0012] 该类材料具有非常小的三重态-单重态能级差 (ΔE_{st})，可以实现热活化延迟荧光发光并作为有机电致发光器件的功能层，应用在有机电致发光领域中。

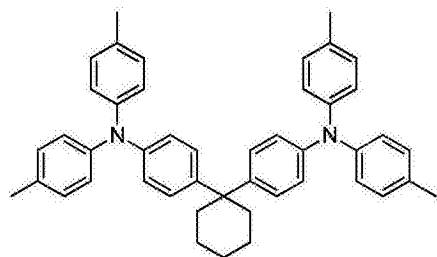
[0013] 本发明将在后文的实施例中，提供本发明所述及热活化延迟荧光材料的具体合成方法，同时，本发明还将提供上述材料用于有机电致发光器件的功能层的应用实例，所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴注入层(HAT-CN)、空穴传输层(TAPC)、发光层(mCP掺杂本发明所述材料)、电子传输层(TpPyPB)、电子注入层(LiF)和阴极层(AI)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成，该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下式所示：



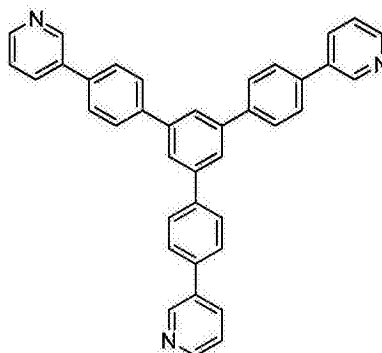
HAT-CN



mCP



TAPC



TpPYPB

[0014] 本发明中, OLED器件的功能层结构, 并不局限于上述功能层结构, OLED器件的功能层材料, 也并不局限于使用上述材料, 这些材料可以用其它材料代替, 以期待进一步改善器件性能。

[0015] 应当理解, 本发明所述实施过程与结果, 只是为了更好地解释本发明, 并非是对本发明的限制。

[0016] 本发明的有益效果是:

本发明提供了一类新型小分子有机电致发光材料, 结构上该类材料具有一个螺型中心, 能够形成较大的空间位阻, 从而保证了材料具有优良的薄膜稳定性, 此外, 该类材料的分子质量500-700, 材料具有适当的分子质量和优良的热稳定性, 适合小分子有机电致发光器件的蒸镀制程。

[0017] 该类材料的中心结构中, 包含三芳香胺结构单元和苯基腈结构单元, 其中三芳香胺结构单元是一类电子给体, 苯基腈结构单元是一类电子受体, 由此可形成D-A型分子结构, 这种结构特征使得目标物分子形成了非常小的三重激发态-单重激发态能级差(ΔE_{st}), 从而实现了在激发情况下, 三重态激子的反系间跨越, 从而有效利用了三重态激子的能量, 实现了热活化延迟荧光发光, 获得了非常高的器件效率。

[0018] 以本发明所述材料作为有机电致发光器件的发光层制作的有机电致发光器件, 展示了较好的效能, 器件的最大亮度3950-6720 cd/m^2 , 最大电流效率12.4-25.9 cd/A , 器件效率优良。

[0019] 由于本发明所涉及的材料, 具有热活化延迟荧光发光性质, 可有效利用三重态激子发光, 因此, 与对比材料DB1相比, 以本发明所述材料制作的有机电致发光器件, 器件效率提升4-8倍, 两者在器件表现上的显著差异, 也进一步印证了, 两类材料在发光机制上存在本质差异。

附图说明

[0020] 图1为本发明所述一种热活化延迟荧光材料结构图。

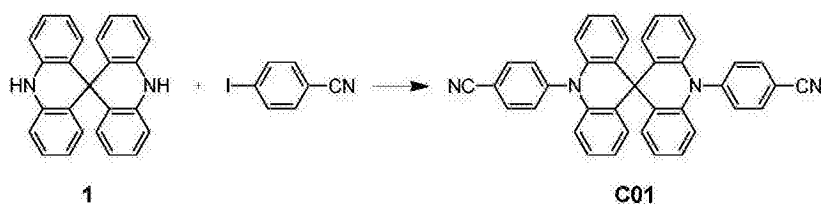
[0021] 图2为本发明所制作的有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为ITO 导电玻璃衬底(101)、空穴注入层(102)、空穴传输层(103)、发光层(104)、电子传输层(105)、电子注入层(106)和阴极层(107),其中发光层(104)涉及到本发明所述及的热活化延迟荧光材料。

具体实施方式

[0022] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0023] 化合物制备实施例:

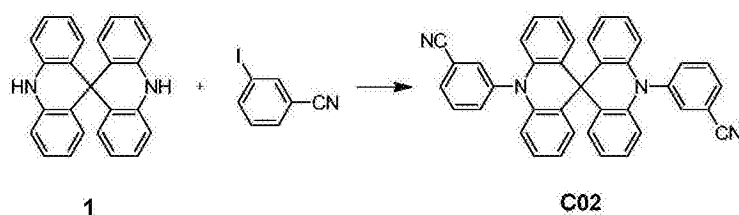
[0024] 实施例1,化合物C01的制备。



[0025] 化合物1参照文献Tetrahedron Letters,2002,43(32),5521-5524所述方法制备。

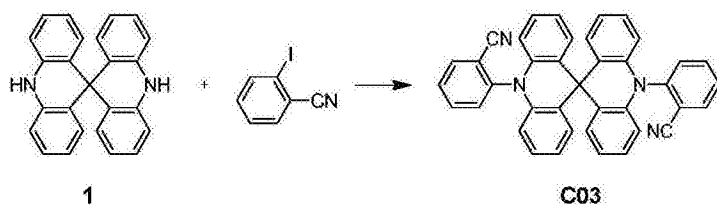
[0026] 化合物C01的制备:在100mL三口瓶中,加入化合物1(2.08g,6.0mmol),对碘苯腈(3.2g,14mmol),碳酸钾(2.07g,15mmol),铜粉(0.65g),邻二甲苯50g,升温至 140℃,保温反应15h,降温至25℃,将反应液倾入150mL去离子水中,加入150g四氢呋喃,抽滤,收集滤液,分液,150g去离子水洗涤有机相,有机相减压脱溶剂,所得粗品过硅胶柱层析精制,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:2(V/V),所得目标物C01粗品,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度350℃,得到1.7g目标物C01精品,收率 51.5%,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{39}H_{24}N_4$,理论值548.2001,测试值548.2007,元素分析($C_{39}H_{24}N_4$),理论值C:85.38,H:4.41,N:10.21,实测值C:85.41,H:4.39,N:10.20。

[0027] 实施例2,化合物C02的制备。



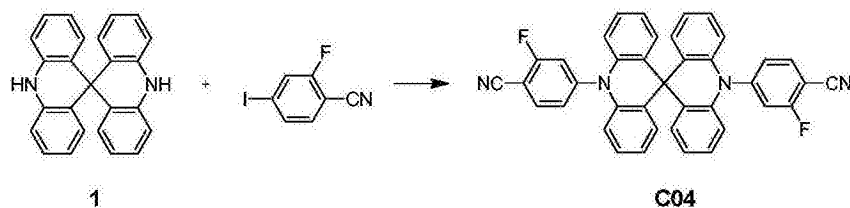
[0028] 以间碘苯腈为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C02,得到目标物1.3g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{39}H_{24}N_4$,理论值548.2001,测试值548.2006,元素分析($C_{39}H_{24}N_4$),理论值C:85.38,H:4.41,N:10.21,实测值C:85.40,H:4.39,N:10.21。

[0029] 实施例3,化合物C03的制备。



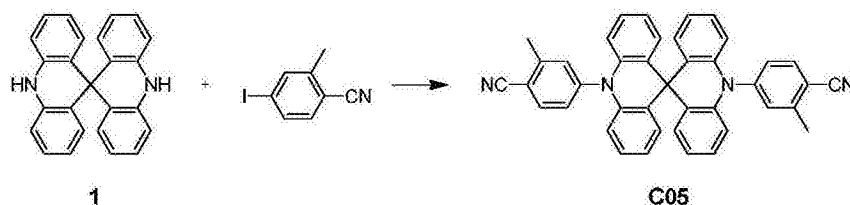
[0030] 以间碘苯腈为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C03,得到目标物1.5g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{39}H_{24}N_4$,理论值548.2001,测试值548.2005,元素分析($C_{39}H_{24}N_4$),理论值C:85.38,H:4.41,N:10.21,实测值C:85.40,H:4.38,N: 10.22。

[0031] 实施例4,化合物C04的制备。



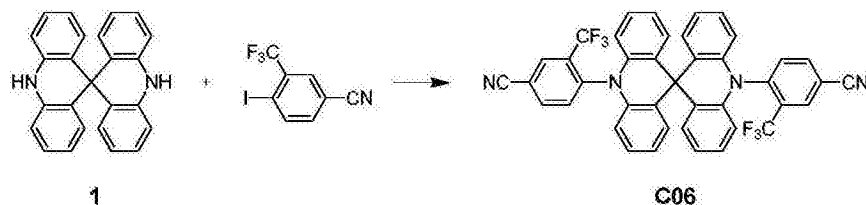
[0032] 以2-氟-4-碘苯腈为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C04,得到目标物1.5g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{39}H_{22}F_2N_4$,理论值584.1813,测试值584.1819,元素分析($C_{39}H_{22}F_2N_4$),理论值C:80.12,H:3.79,F:6.50,N:9.58,实测值C:80.13,H:3.77,F: 6.57,N:9.53。

[0033] 实施例5,化合物C05的制备。



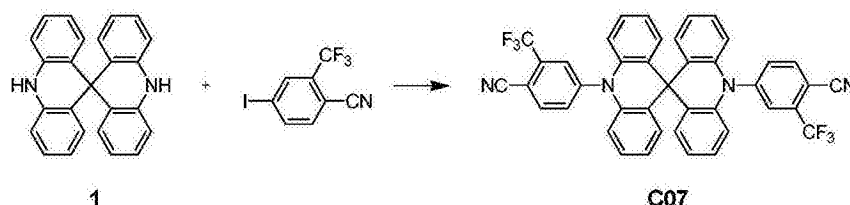
[0034] 以2-甲基-4-碘苯腈为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C05,得到目标物1.3g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{28}N_4$,理论值576.2314,测试值576.2318,元素分析($C_{41}H_{28}N_4$),理论值C:85.39,H:4.89,N:9.72,实测值C:85.40,H:4.88,N: 9.72。

[0035] 实施例6,化合物C06的制备。



[0036] 以3-(三氟甲基)-4-碘苯腈为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C06,得到目标物1.6g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{22}F_6N_4$,理论值684.1749,测试值684.1751,元素分析($C_{41}H_{22}F_6N_4$),理论值C:71.93,H:3.24,F:16.65,N:8.18,实测值C: 71.96,H:3.23,F:16.59,N:8.22。

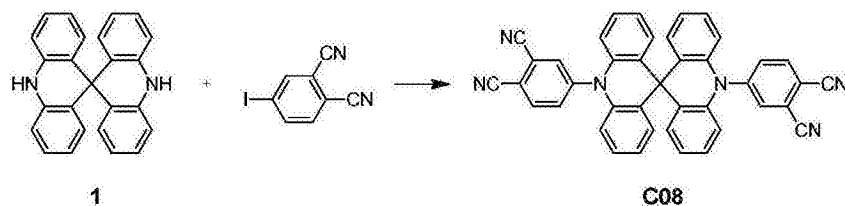
[0037] 实施例7,化合物C07的制备。



[0038] 以2-(三氟甲基)-4-碘苯腈为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C06,得到目标物1.5g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{22}F_6N_4$,理论值684.1749,测试值684.1753,元素分析($C_{41}H_{22}F_6N_4$),理论值C:71.93,H:3.24,F:16.65,N:8.18,实测值C:

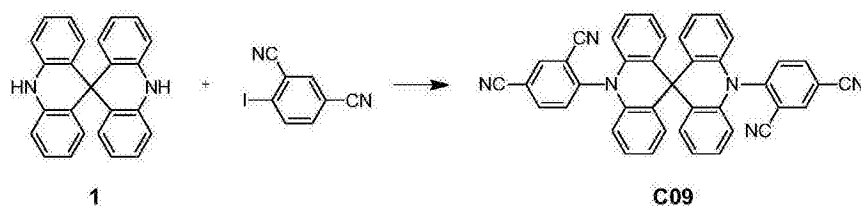
71.95, H:3.23, F:16.61, N:8.21。

[0039] 实施例8, 化合物C08的制备。



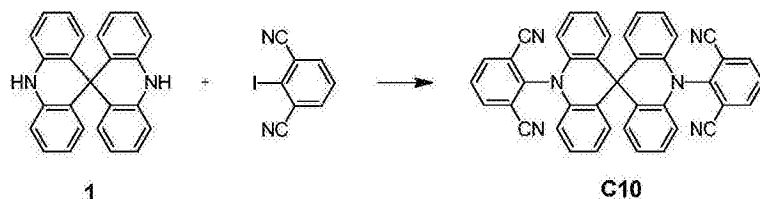
[0040] 以4-碘邻苯二腈为原料, 参照实施例1所述方法, 制备化合物C08, 得到目标物 1.6g, 高分辨质谱, 正离子模式, 分子式 $C_{41}H_{22}N_6$, 理论值598.1906, 测试值598.1911, 元素分析 ($C_{41}H_{22}N_6$), 理论值C:82.26, H:3.70, N:14.04, 实测值C:82.25, H:3.74, N:14.01。

[0041] 实施例9, 化合物C09的制备。



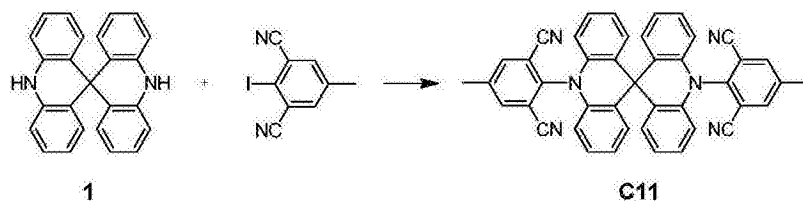
[0042] 以4-碘间苯二腈为原料, 参照实施例1所述方法, 制备化合物C09, 得到目标物 1.3g, 高分辨质谱, 正离子模式, 分子式 $C_{41}H_{22}N_6$, 理论值598.1906, 测试值598.1909, 元素分析 ($C_{41}H_{22}N_6$), 理论值C:82.26, H:3.70, N:14.04, 实测值C:82.22, H:3.71, N:14.07。

[0043] 实施例10, 化合物C10的制备。



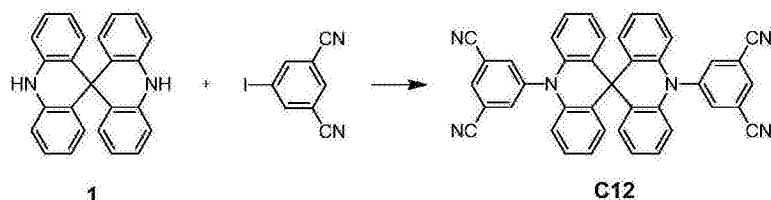
[0044] 以2-碘间苯二腈为原料, 参照实施例1所述方法, 制备化合物C10, 得到目标物 1.1g, 高分辨质谱, 正离子模式, 分子式 $C_{41}H_{22}N_6$, 理论值598.1906, 测试值598.1902, 元素分析 ($C_{41}H_{22}N_6$), 理论值C:82.26, H:3.70, N:14.04, 实测值C:82.21, H:3.75, N:14.04。

[0045] 实施例11, 化合物C11的制备。



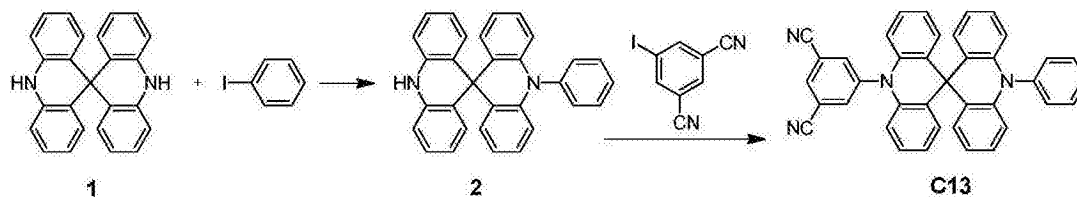
[0046] 以2-碘-5-甲基间苯二腈为原料, 参照实施例1所述方法, 制备化合物C11, 得到目标物 1.2g, 高分辨质谱, 正离子模式, 分子式 $C_{43}H_{26}N_6$, 理论值626.2219, 测试值 626.2224, 元素分析 ($C_{43}H_{26}N_6$), 理论值C:82.41, H:4.18, N:13.41, 实测值C: 82.42, H:4.16, N:13.42。

[0047] 实施例12, 化合物C12的制备。



[0048] 以5-碘间苯二腈为原料,参照实施例1所述方法,制备化合物C12,得到目标物1.3g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{41}H_{22}N_6$,理论值598.1906,测试值598.1909,元素分析($C_{41}H_{22}N_6$),理论值C:82.26,H:3.70,N:14.04,实测值C:82.21,H:3.74,N:14.05。

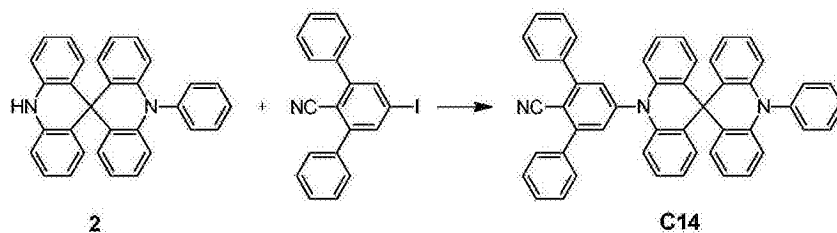
[0049] 实施例13,化合物C13的制备。



[0050] 化合物2的制备:在500mL三口瓶中,加入化合物1 (17.3g,50mmol),碘苯(10.2g,50mmol),碳酸钾(8.3g,60mmol),铜粉(4.0g),邻二甲苯250g,升温至 140℃,保温反应20h,降温至25℃,将反应液倾入250mL去离子水中,抽滤,100g甲苯淋洗滤饼,收集滤液,分液,150g去离子水洗涤有机相,有机相减压脱溶剂,所得粗品过硅胶柱层析精制,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:1 (V/V),所得化合物2精品12.2g,收率 57.8%,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{31}H_{22}N_2$,理论值422.1783,测试值422.1786。

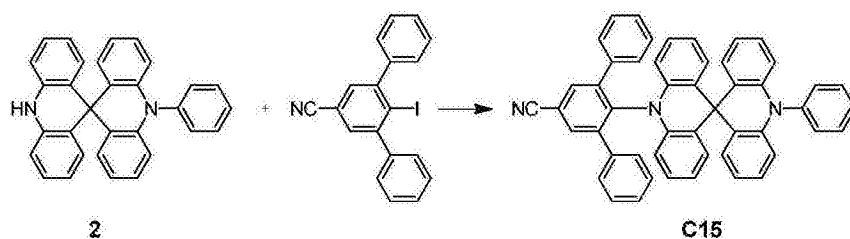
[0051] 化合物C13的制备:在100mL三口瓶中,加入化合物2 (2.53g,6.0mmol),5-碘间苯二腈(1.67g,6.6mmol),碳酸钾(1.1g,8mmol),铜粉(0.4g),邻二甲苯45g,升温至 140℃,保温反应15h,降温至25℃,将反应液倾入150mL去离子水中,加入150g四氢呋喃,抽滤,收集滤液,分液,150g去离子水洗涤有机相,有机相减压脱溶剂,所得粗品过硅胶柱层析精制,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:2 (V/V),所得目标物C13粗品,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度355℃,得到1.6g目标物C13精品,收率 48.6%,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{39}H_{24}N_4$,理论值548.2001,测试值548.2008,元素分析($C_{39}H_{24}N_4$),理论值C:85.38,H:4.41,N:10.21,实测值C:85.41,H:4.39,N:10.20。

[0052] 实施例14,化合物C14的制备。



[0053] 以化合物2和4-碘-(2,6-二苯基)苯腈为原料,参照实施例13所述方法,制备化合物C14,得到目标物1.9g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{50}H_{33}N_3$,理论值675.2674,测试值675.2677,元素分析($C_{50}H_{33}N_3$),理论值C:88.86,H:4.92,N:6.22,实测值C:88.89,H:4.94,N:6.17。

[0054] 实施例15,化合物C15的制备。



[0055] 以化合物2和4-碘-(3,5-二苯基)苯腈为原料,参照实施例13所述方法,制备化合物C15,得到目标物1.3g,高分辨质谱,正离子模式,分子式 $C_{50}H_{33}N_3$,理论值675.2674,测试值675.2679,元素分析($C_{50}H_{33}N_3$),理论值C:88.86,H:4.92,N:6.22,实测值C:88.82,H:4.90,N:6.28。

[0056] 有机电致发光器件实施例:

[0057] 本发明选取化合物C01、化合物C04、化合物C07、化合物C09、化合物C12、化合物C14作为发光层材料,制作有机电致发光器件,器件结构如附图1所示,应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

实施例16化合物C01在有机电致发光器件中的应用

[0058] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一:

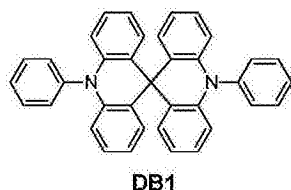
- 清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟;
- 在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴注入层HAT-CN,厚度为10nm;
- 在空穴注入层HAT-CN之上,真空蒸镀空穴传输层TAPC,厚度为30nm;
- 在空穴传输层TAPC之上,真空混合蒸镀发光层材料mCP和化合物C01,其中mCP与化合物C01的质量比为95:5,厚度为30nm;
- 在发光层之上,真空蒸镀电子传输层TpPYPB,厚度为50nm;
- 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;
- 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0059] 器件一的结构为ITO/HAT-CN(10nm)/TAPC(30nm)/mCP+化合物C01(质量比95:5, 30nm)/TpPYPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa,器件一的启亮电压、最大亮度、最大电流效率、发光颜色等光电数据列于后文表1中。

[0060] 实施例17-实施例21,化合物C04-化合物C14在有机电致发光器件中的应用。

[0061] 分别以化合物C04、化合物C07、化合物C09、化合物C12、化合物C14代替化合物C01,按照实施例16所述方法,制作有机电致发光器件二至器件六,器件二至器件六的结构,分别为ITO/HAT-CN(10nm)/TCTA(30nm)/CBP+化合物C04-化合物C14(质量比95:5, 30nm)/TpPYPB(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm),器件二至器件六的启亮电压、最大亮度、最大电流效率、发光颜色等光电数据列于后文表1中。

[0062] 对比例1,化合物DB1在有机电致发光器件中的应用。



DB1

[0063] 化合物DB1,参照专利JP2002265938所述方法制备,并以化合物DB1代替化合物

C01,按照实施例16所述方法,制作有机电致发光器件七,器件七的结构为ITO/HAT-CN (10nm)/TCTA (30nm)/CBP+化合物DB1 (质量比95:5,30nm)/TpPYPB (50nm)/LiF (1nm)/Al (100nm),器件一至器件七的启亮电压、最大亮度、最大电流效率、发光颜色等光电数据如下表1所示:

表1器件一至器件七光电数据表

实施例编号	器件编号	发光材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流效率 (cd/A)	发光颜色
实施例 16	器件一	化合物 C01	4.6	4350	13.1	蓝
实施例 17	器件二	化合物 C04	4.1	5400	19.6	青
实施例 18	器件三	化合物 C07	4.3	6720	23.4	绿
实施例 19	器件四	化合物 C09	4.2	5200	22.8	绿
实施例 20	器件五	化合物 C12	3.9	4900	25.9	绿
实施例 21	器件六	化合物 C14	4.8	3950	12.4	蓝
对比例 1	器件七	DB1	5.5	5100	3.17	蓝

[0064] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种新型有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的OLED器件,器件性能有进一步提升的空间,如使用其它材料代替TCTA作为空穴传输层,使用其它掺杂的方式制作发光层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

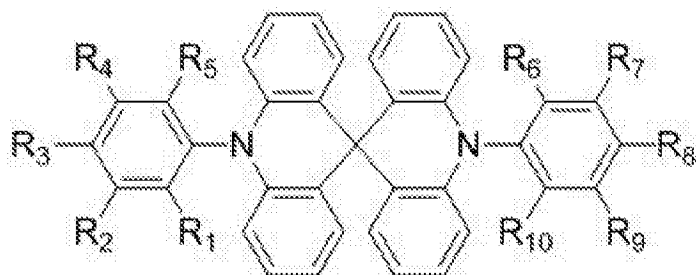


图1

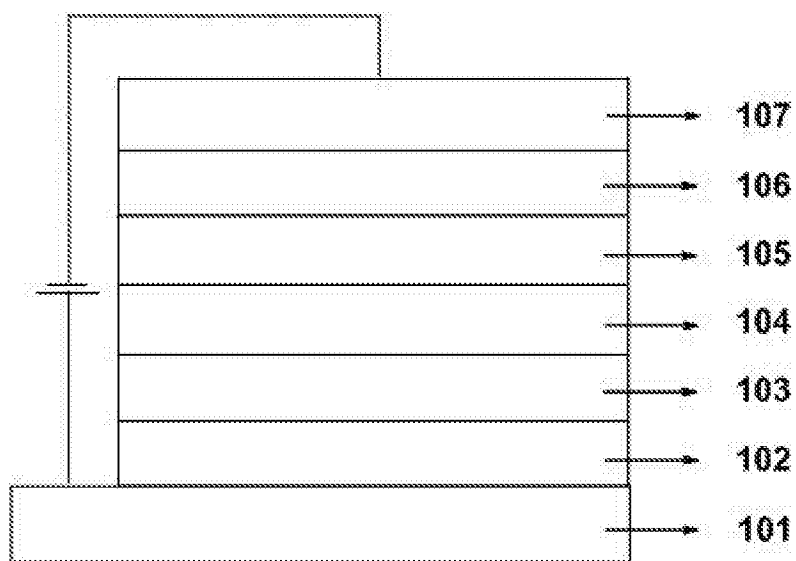


图2

专利名称(译)	一种热活化延迟荧光材料及其应用		
公开(公告)号	CN108048076A	公开(公告)日	2018-05-18
申请号	CN2017111085072.0	申请日	2017-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	盛磊 高树坤 王正 刘晓玲 胡葆华 王元贵		
发明人	盛磊 高树坤 王正 刘晓玲 胡葆华 王元贵		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/10 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07D471/10 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L2251/30 H01L2251/50		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种热活化延迟荧光材料及其应用，该类材料具有符合式(1)所示的分子结构，该类结构具有非常小的三重态-单重态能级差、合适的分子能级、良好的薄膜稳定性，可以实现热活化延迟荧光发光并作为有机电致发光器件的发光层，应用在有机电致发光领域中。

