



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108949162 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201811168094.8

(22)申请日 2018.10.08

(71)申请人 欧格尼材料科技江苏有限公司

地址 226000 江苏省南通市高新区杏园西路以北金鼎路以西博鼎工业园6号楼

(72)发明人 唐武 樊聪 赵伟

(74)专利代理机构 成都行之专利代理事务所
(普通合伙) 51220

代理人 胡晓丽

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 221/00(2006.01)

C07C 225/34(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

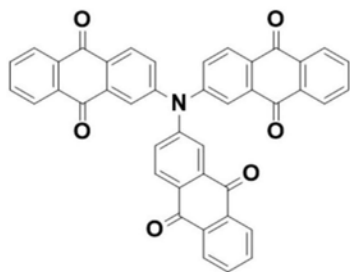
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种新型有机热激发延迟荧光发光材料、合成方法及应用

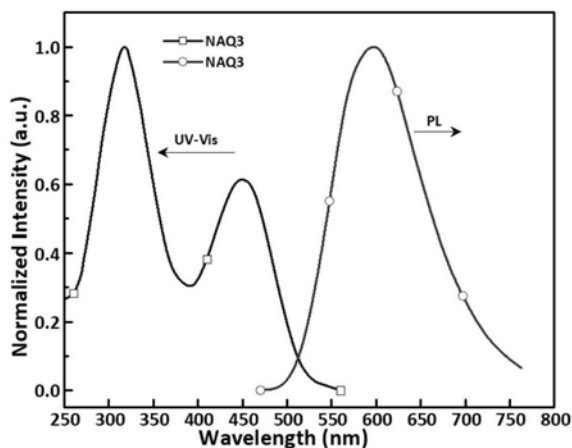
(57)摘要

本发明公开了一种新型有机热激发延迟荧光发光材料包含具有强给电子能力的单元D和具有强接收电子能力的单元A,具有强给电子能力的单元和具有强接收电子能力的单元个数比例为1:3,结构如下式所示:



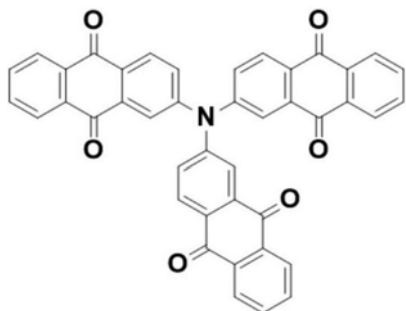
其中,D为N原子;A

产率和合适的延迟荧光寿命,可用于有机电致发光领域。

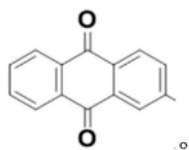


为2位连接的9,10-蒽醌。上述发光材料的合成方法,以2-氨基-9,10-蒽醌、2-溴-9,10-蒽、Pd2(dba)3和叔丁醇钠为原料加入甲苯溶液中混合后,进行反应;将反应产物经分离、提纯操作获得最终产品;上发光材料具有较高的溶液荧光量子

1. 一种新型有机热激发延迟荧光发光材料, 包含具有强给电子能力的单元D和具有强接收电子能力的单元A, 其特征在于, 具有强给电子能力的单元和具有强接收电子能力的单元个数比例为1:3, 结构如下式所示:



其中,D为N原子;A为2位连接的9,10-蒽醌:



2. 权利要求1所述的一种新型有机热激发延迟荧光发光材料的合成方法, 其特征在于, 包括以下步骤: 以2-氨基-9,10-蒽醌、2-溴-9,10-蒽、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和叔丁醇钠为原料加入甲苯溶液中混合后, 进行反应; 将反应产物经分离、提纯操作获得最终产品。

3. 根据权利要求2所述的一种新型有机热激发延迟荧光发光材料、合成方法及应用, 其特征在于, 所述反应在无氧条件下、 100°C 温度条件下反应2天。

4. 权利要求1至3任一项所述的一种新型有机热激发延迟荧光发光材料用于有机电致发光领域。

5. 根据权利要求4所述的一种新型有机热激发延迟荧光发光材料用作电致发光器上发光层的发光材料。

6. 根据权利要求5所述的一种新型有机热激发延迟荧光发光材料用作电致发光器的发光材料, 所述NAQ₃作为发光材料相对于电致发光器中全部材料的掺杂比例为4wt%; 所述发光层的主体材料为具备高三线态能级的mCP。

一种新型有机热激发延迟荧光发光材料、合成方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料领域,具体涉及一种新型有机热激发延迟荧光发光材料、合成方法及应用。

背景技术

[0002] 自1987年柯达公司C.W.Tang等人首次报道通过真空蒸镀方法制备出以Alq₃为发光材料的双层有机发光器件结构以来,有机电致发光就得到了极大关注。有机电致发光经过几十年的发展,其发光材料大致可以分为三代,第一代(早期)发光材料为普通的荧光发光材料,其只能利用25%的单线态激子(S1)发光,实际光电转换效率(外量子效率EQE)很难超过5%。

[0003] 第二代(中期)发光材料为含贵金属的有机重金属磷光材料(含铱、铂、金等),其可以利用25%的单线态(S1)和75%的三线态激子(T1)发光,实际光电转换效率超过20%。磷光电致发光器件中大多采用主客体结构,即将磷光发光材料以一定的浓度掺杂在主体材料中,以避免浓度淬灭和三线态-三线态湮灭,从而提高磷光发光效率。例如,2003年Forrest和Thompson等人(Appl.Phys.Lett.2003,82,2422)将天蓝色磷光铱材料FIrpic以6wt%的浓度掺杂在3,5-N,N'-二咔唑-苯(mCP)的主体材料中,获得的蓝光OLED器件最大外量子效率达7.5%,功率效率达7.9lm/W。

[0004] 第三代(最新)发光材料为具备热激发延迟荧光(TADF)特性的有机发光材料。其特点在于分子结构一般为电子给体-电子受体(D-A)构型,从而使得其单线态(S1)和三线态(T1)的能级差(ΔE_{ST})很小,使得T1态激子能在热能的作用下可以通过反系间穿越过程(RISC)回到S1态发光,从而理论光电转换效率也可以达到100%(Nature,2012,492,234-238)。当前,延迟荧光发光材料的实际光电转换效率已经超过20%,非常接近有机磷光发光材料的器件转换效率。延迟荧光发光材料的化学组成和普通荧光材料一致(C、H、O、N等)-不含有贵重金属元素。因此,在成本和大规模应用上具有比磷光材料更大的优越性。然而,必须指出的是,当前具有TADF效应的有机发光材料数目非常稀少,具备D-A结构并不意味着其具备TADF效应。

[0005] 延迟荧光材料开创性的工作由日本九州大学的Adachi教授发起,其发表了一系列具备经典D-A或D-A-D结构的TADF发光材料(Nature,2012,492,234-238;Nature Photon.,2014,8,326-332);之后,黑龙江大学的许辉报道了一个对称的D3-A结构的TADF材料(Chem.Mater.,2016,28,5667-5679);Lee报道了一系列D-A-A-D对称结构的TADF发光材料(Angew.Chem.Int.Ed.,2014,53,6402-6406)。当前,没有报道具备D-A3结构TADF发光材料的案例。

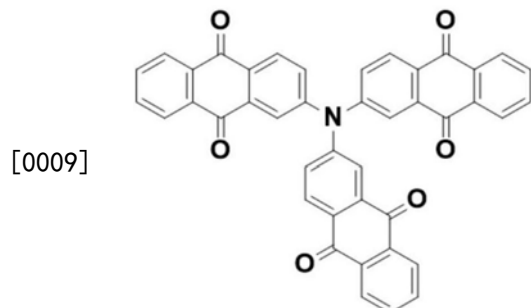
发明内容

[0006] 基于上述技术问题,本发明提供了一种新型有机热激发延迟荧光发光材料、合成方法及应用,开发新型高效的TADF发光材料,同时具有高荧光量子产率和较低荧光寿命的

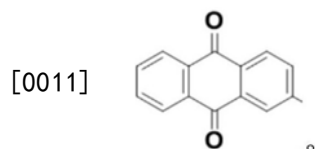
优点,用于有机电致发光领域。

[0007] 本发明通过下述技术方案实现:

[0008] 一种新型有机热激发延迟荧光发光材料,包含具有强给电子能力的单元D和具有强接收电子能力的单元A,具有强给电子能力的单元和具有强接收电子能力的单元个数比例为1:3,结构如下式所示:



[0010] 其中,D为N原子;A为2位连接的9,10-蒽醌:



[0012] 上述一种新型有机热激发延迟荧光发光材料的合成方法,包括以下步骤:以2-氨基-9,10-蒽醌、2-溴-9,10-蒽、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和叔丁醇钠为原料加入甲苯溶液中混合后,进行反应;将反应产物经分离、提纯操作获得最终产品。

[0013] 进一步地,所述反应在无氧条件下、 100°C 温度条件下反应2天。

[0014] 上述一种新型有机热激发延迟荧光发光材料用于有机电致发光领域。

[0015] 上述一种新型有机热激发延迟荧光发光材料用作电致发光器上发光层的发光材料。

[0016] 进一步地,所述NAQ₃作为发光材料相对于电致发光器中全部材料的掺杂比例为4wt%;所述发光层的主体材料为具备高三线态能级的mCP。

[0017] 现有的电致发光器件包括玻璃,附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的电子阻挡层,与电子阻挡层贴合的发光层,与发光层贴合的电子传输层,与电子传输层贴合的阴极层;发光层由主体材料和掺杂发光材料组成,发光层的发光材料为上述有机延迟荧光材料NAQ₃,主体材料可为常见的3,5-N,N'-二吡啶-苯(mCP),NAQ₃掺杂比例为4wt%。

[0018] 本发明具有如下的优点和有益效果:

[0019] 本发明提供的新型延迟荧光发光材料应用于电致磷光器件中,可获得很好的电致发光性能。以NAQ₃为客体材料制备的OLED器件的最大亮度达到6250坎特拉每平方米,最大发光效率可达31.5坎特拉每安培,最大流明效率为28.3流明每瓦特,最大光电转换效率EQE为13.2%。从器件效率可知,本发明具有很好的技术效果。

附图说明

[0020] 此处所说明的附图用来提供对本发明实施例的进一步理解,构成本申请的一部分,并不构成对本发明实施例的限定。在附图中:

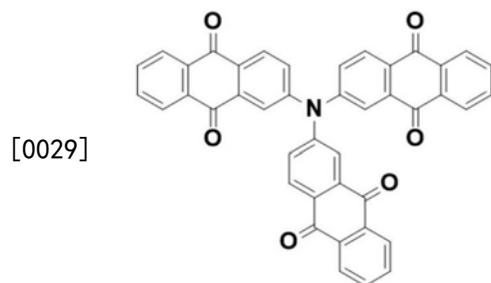
- [0021] 图1本发明实施例1所得发光材料NAQ₃的紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱；
 [0022] 图2本发明实施例1所得发光材料NAQ₃的寿命衰减曲线；
 [0023] 图3本发明实施例2的电致发光器件结构示意图；
 [0024] 图4本发明实施例2的电致发光器件的发射光谱。
 [0025] 附图中标记及对应的零部件名称：1-衬底层，2-空穴传输层，3-电子阻挡层，4-发光层，5-电子传输层，6-阴极层。

具体实施方式

[0026] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，下面结合实施例和附图，对本发明作进一步的详细说明，本发明的示意性实施方式及其说明仅用于解释本发明，并不作为对本发明的限定。

[0027] 实施例1

[0028] 三(2-(9,10-蒽醌))苯胺(简称为NAQ₃,结构式如下)的制备：



[0030] 将2-氨基-9,10-蒽醌(223mg),2-溴-9,10-蒽(718mg),Pd₂(dba)₃(80mg),2-dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl(SPhos,50mg)和叔丁醇钠(300mg)加入20ml甲苯溶液中,混合物在无氧条件下于100℃反应两天。冷却后倒入饱和氯化铵水溶液中,二氯甲烷萃取,盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤,旋干,粗产品用二氯甲烷进行柱层析,旋干即得产品。产率50%。如图1,¹H NMR(400MHz,CDCl₃,δ):8.35-8.32(m,6H),8.26(d,J=8.0Hz,3H),8.02(s,3H),7.81(q,J=8.0Hz,6H),7.56(d,J=8.0Hz,3H);如图2高分辨质谱(High-resolution ESI mass spectrum)Calcd.[M+Na,C₄₂H₂₁NO₆Na]⁺:658.1267,Found:[M+Na]⁺658.1270。

[0031] 实施例2

[0032] 如图3所示,本发明的延迟荧光材料作为发光层客体的电致发光器件,包括玻璃和导电玻璃(ITO)衬底层1,空穴传输层2(4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺],TAPC),电子阻挡层3(4,4',4''-三(N-咔唑)三苯胺(TCTA),发光层4(有机延迟荧光材料NAQ₃,主体材料为3,5-N,N'-二咔唑-苯(mCP),NAQ₃掺杂比例为4wt%),电子传输层5(1,3,5-三(间-吡啶基-3-)苯基苯,TmPYPB),阴极层6(氟化锂/铝)。

[0033] 电致发光器件按本领域已知方法制作,如按参考文献(Adv.Mater.2004,16,537.)公开的方法制作。具体方法为:在高真空条件下,在经过清洗的导电玻璃(ITO)衬底上依次蒸镀40nm的TAPC,10nm的TCTA,30nm的发光层,45nm的TmPYPB,0.9nm的LiF和80nm的Al。用该方法制得如图3所示的器件具体结构如下:器件1:ITO/TAPC(40nm)/TCTA(10nm)/mCP:NAQ₃(4wt%,30nm)/TmPYPB(5nm)/LiF(0.9nm)/Al(80nm)。

[0034] OLED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 2400 Sourcemeter、Keithley 2000 Currentmeter)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。电致发光器件的性能数据见下表1所示:

[0035] 表1电致发光器件的性能数

[0036]

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	EQE %	发光光谱
器件 1	6250	31.5	28.3	13.2	见图 4

[0037] 实施例3提供电致发光器件的发光层1发射黄光,电致发光性能高于近期发表的对比文献(Chem.Sci.,2017,8,2677-2686;J.Mater.Chem.C,2016,4,9998-10004)。其最大电流效率达31.5cd/A,最大功率效率达28.3lm/W,外量子效率EQE达到了13.2%。因此,与其他黄橙光TADF材料相比,本发明将具有强给电子能力的N原子与强接受电子能力的9,10-蒽醌通过其2位进行连接,形成具有TADF效应的新型D-A3结构。同时NAQ₃具有较高的溶液荧光量子产率(>60%)和合适的延迟荧光寿命(~8微秒)。相关器件获得了优良的电致发光性能,有利于开发高效全彩OLED显示器。

[0038] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

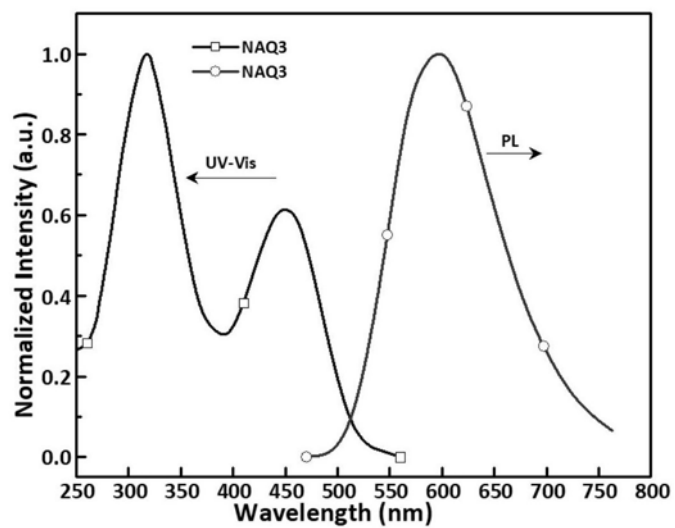


图1

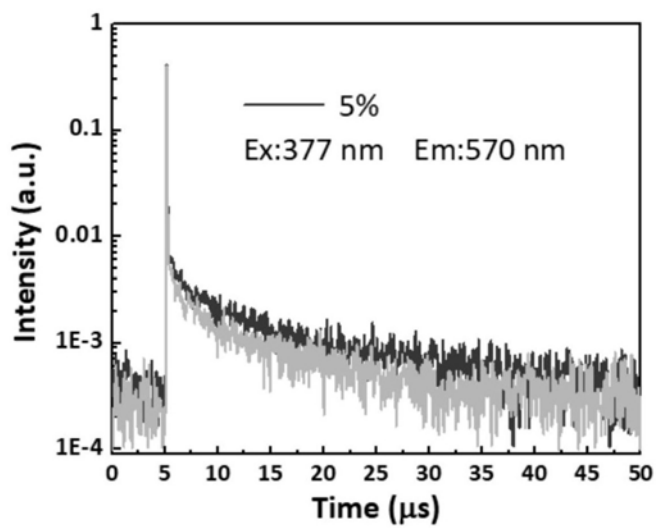


图2

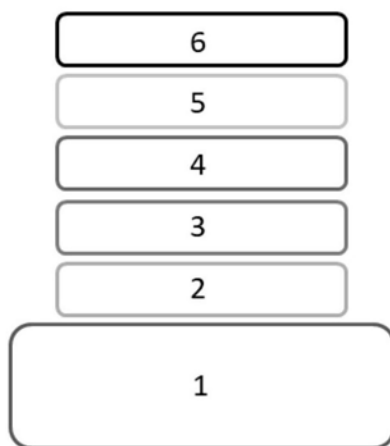


图3

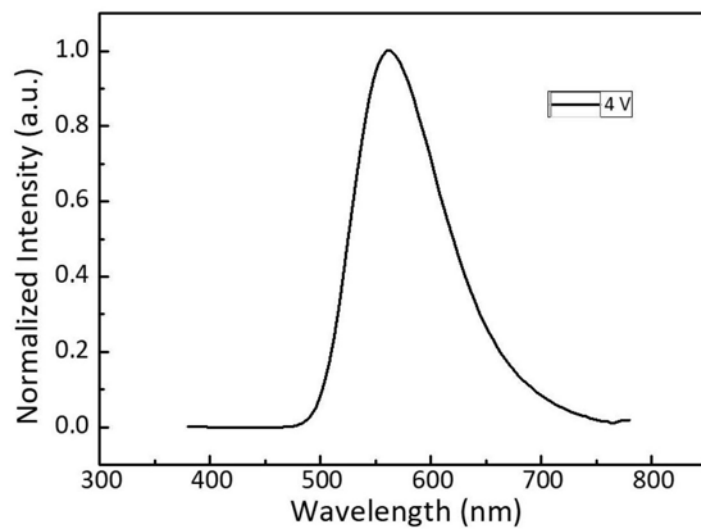


图4

专利名称(译)	一种新型有机热激发延迟荧光发光材料、合成方法及应用		
公开(公告)号	CN108949162A	公开(公告)日	2018-12-07
申请号	CN201811168094.8	申请日	2018-10-08
[标]发明人	唐武 樊聪 赵伟		
发明人	唐武 樊聪 赵伟		
IPC分类号	C09K11/06 C07C221/00 C07C225/34 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07C221/00 C07C225/34 C07C2603/24 C09K2211/1011 H01L51/5012		
代理人(译)	胡晓丽		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种新型有机热激发延迟荧光发光材料包含具有强给电子能力的单元D和具有强接收电子能力的单元A，具有强给电子能力的单元和具有强接收电子能力的单元个数比例为1:3，结构如下式所示：其中，D为N原子；A为2位连接的9,10-蒽醌。上述发光材料的合成方法，以2-氨基-9,10-蒽醌、2-溴-9,10-蒽、Pd2(dba)3和叔丁醇钠为原料加入甲苯溶液中混合后，进行反应；将反应产物经分离、提纯操作获得最终产品；上发光材料具有较高的溶液荧光量子产率和合适的延迟荧光寿，可用于有机电致发光领域。

