



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110591697 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201910825007.X

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2019.09.02

(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 罗佳佳

(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 487/16(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

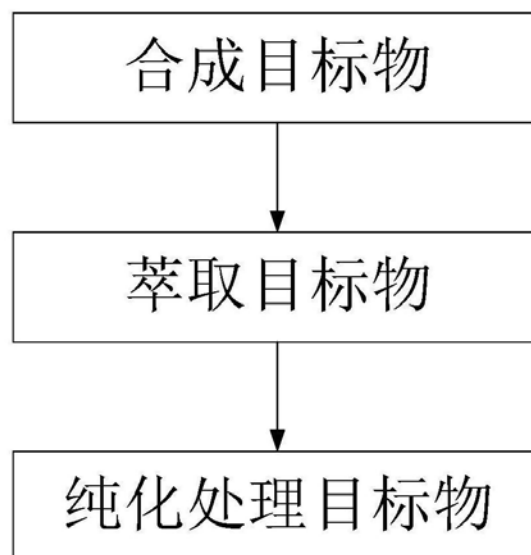
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

热活化延迟荧光材料及其制备方法、电致发光器件

(57)摘要

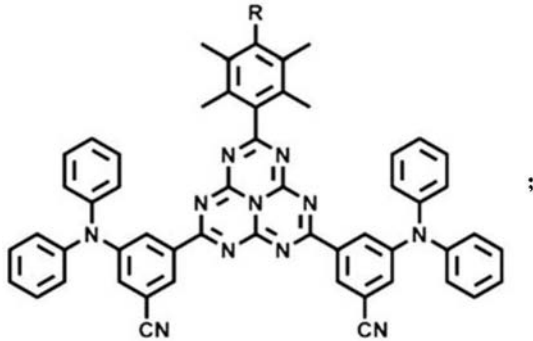
本发明提供了一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、电致发光器件。所述热活化延迟荧光材料包括电子给体和电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构,所述电子给体为芳香族化合物。所述热活化延迟荧光材料具有较低单三线态能级差、高发光效率以及快速反向系间窜越常数。



1. 一种热活化延迟荧光材料,其特征在于,包括电子给体和电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构。

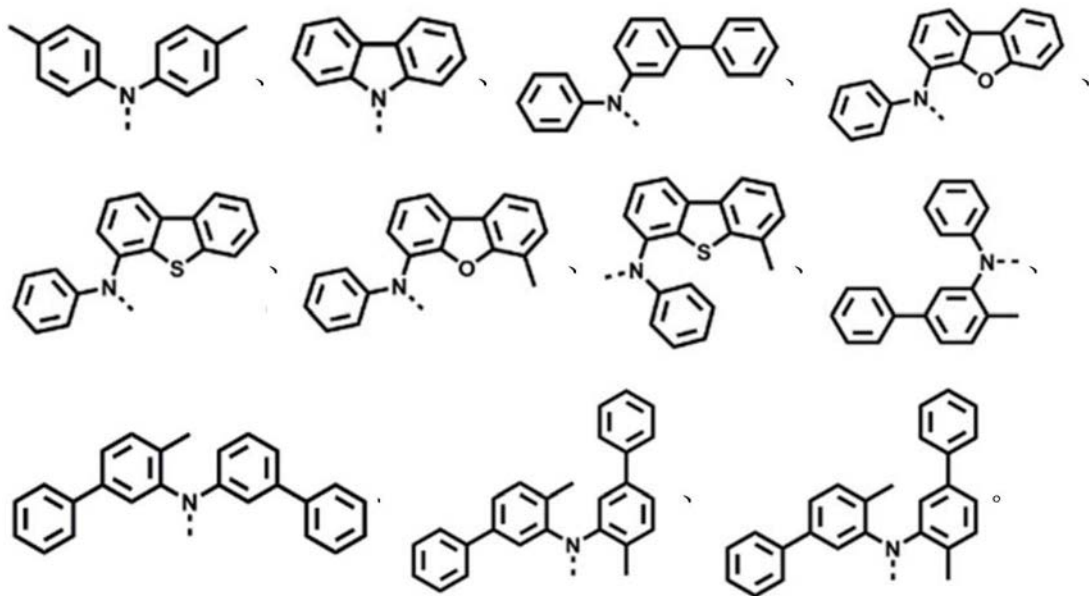
2. 如权利要求1所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,所述电子给体为芳香族化合物。

3. 如权利要求2所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,其结构通式如下:



其中,所述结果通式中的R为芳香族化合物。

4. 如权利要求2所述的热活化延迟荧光材料,其特征在于,所述芳香族化合物的结构为以下结构中的一种:



5. 一种热活化延迟荧光材料的制备方法,用以制备如权利要求1-4中任意一项所述热活化延迟荧光材料,其特征在于,包括以下步骤:

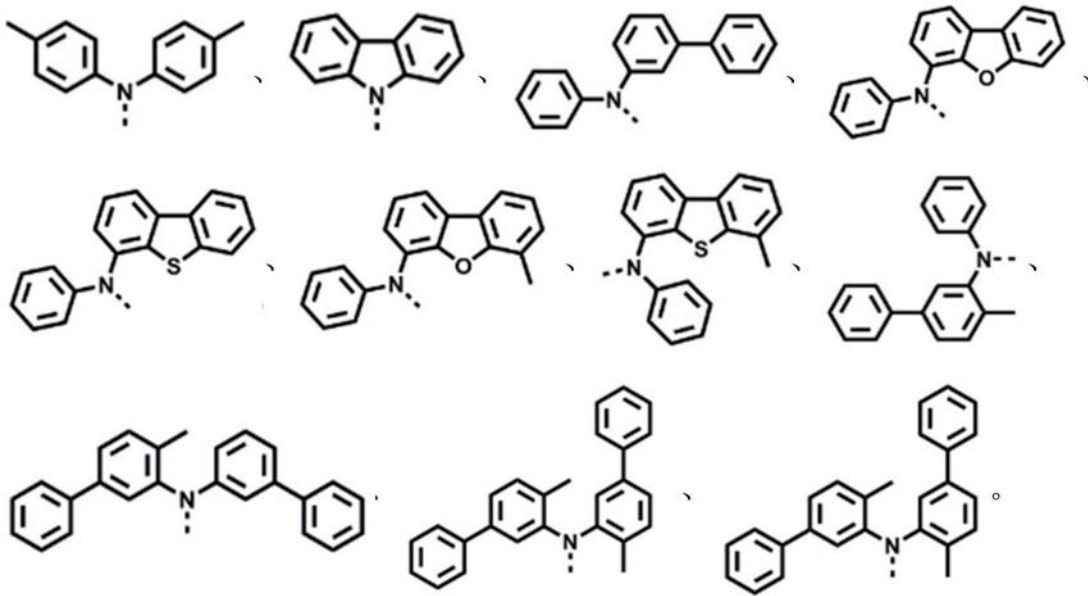
将第一化合物、芳香胺以及催化剂置于反应容器中,得到反应液,所述第一化合物具有电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构;在氩气环境下,使用除氧剂去除所述反应液中的氧气;在温度50℃-150℃的条件下充分反应得到混合溶液,所述混合溶液中具有反应生成的目标物;

将所述混合溶液冷却至室温,萃取所述混合溶液中的所述目标物;

使用淋洗液,通过硅胶柱层析方法纯化所述目标物,得到所述热活化延迟荧光材料。

6. 如权利要求5所述的热活化延迟荧光材料的制备方法,其特征在于,所述第一化合物为1-(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)-2,3-双(3-(二苯基氨基)苄基)-7氮取代非那烯。

7. 如权利要求5所述的热活化延迟荧光材料的制备方法,其特征在于,所述芳香胺中具有以下结构中的一种:



8. 一种电致发光器件,其特征在于,具有如权利要求1-4中任意一项所述的热活化延迟荧光材料。

9. 如权利要求8所述的电致发光器件,其特征在于,包括:

衬底层;

第一电极,设于所述衬底层上;

空穴注入层,设于所述第一电极上;

空穴传输层,设于所述空穴注入层上;

发光层,设于所述空穴传输层上;

电子传输层,设于所述发光层上;

第二电极,设于所述电子传输层上;

其中,所述发光层中具有所述热活化延迟荧光材料。

10. 如权利要求9所述的电致发光器件,其特征在于,

所述空穴注入层的材料为三氧化钼;

所述空穴传输层的材料为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺;

所以电子传输层的材料为1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

热活化延迟荧光材料及其制备方法、电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光二极管材料技术领域,特别是一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes,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铱(Ir)、铂(Pt)、锇(Os)等贵金属,并且重金属配合物磷光发光材料在蓝光以及深红光材料方面尚有待突破。纯有机热活化延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence,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。

发明内容

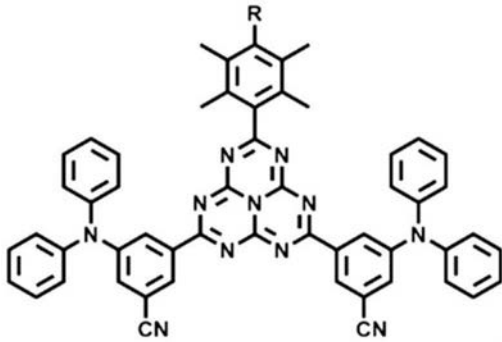
[0004] 本发明的目的是提供一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、电致发光器件,以解决现有技术中相对于重金属铱配合物的热活化延迟荧光材料比较匮乏等问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供一种热活化延迟荧光材料,所述热活化荧光材料中包括电子给体和电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构。

[0006] 进一步地,所述电子给体为芳香族化合物。

[0007] 进一步地,所述热活化延迟荧光材料的结构通式如下:

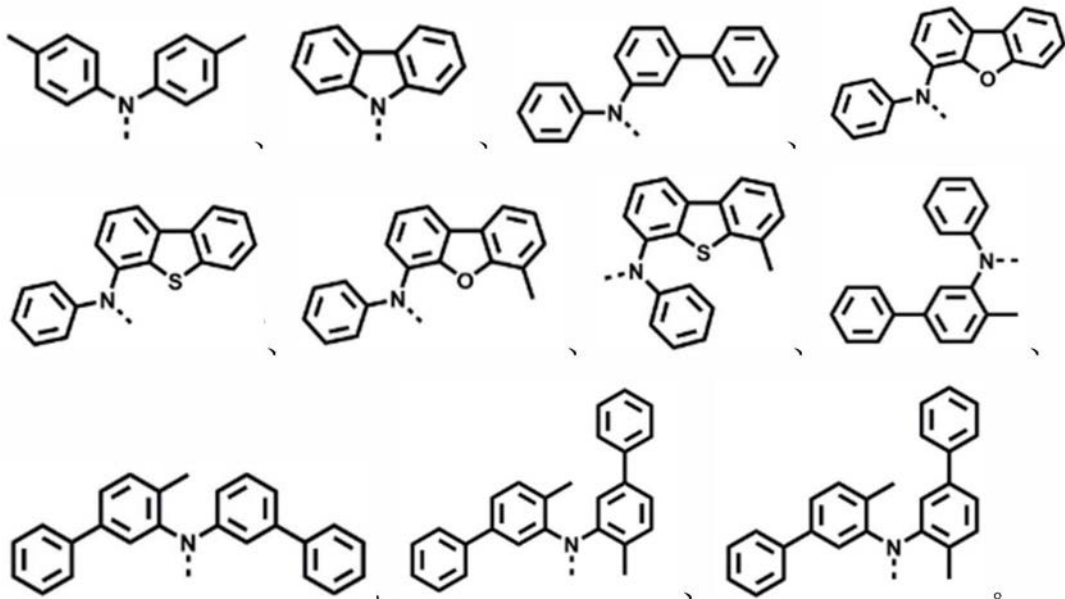
[0008]



[0009] 其中,所述结果通式中的R为芳香族化合物。

[0010] 进一步地,所述芳香族化合物的结构为以下结构中的一种:

[0011]



[0012] 本发明中还提供一种热活化延迟荧光材料的制备方法,用以制备上述热活化延迟荧光材料,其包括以下步骤:

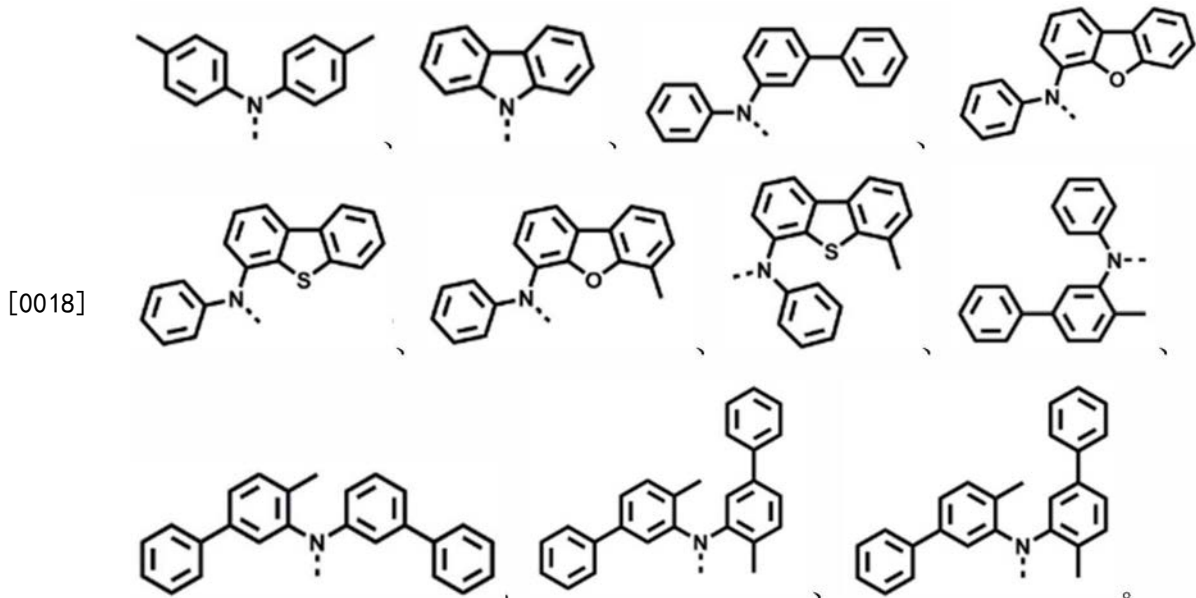
[0013] 合成目标物:将第一化合物和芳香胺以及催化剂置于反应容器中,得到反应液,所述第一化合物具有电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构;在氩气环境下,使用除氧剂去除所述反应液中的氧气;在温度50℃-150℃的条件下充分反应得到混合溶液,所述混合溶液中具有反应生成的目标物。

[0014] 萃取目标物:将所述混合溶液冷却至室温,萃取所述混合溶液中的所述目标物。

[0015] 纯化处理目标物:使用淋洗液,通过硅胶柱层析方法纯化所述目标物,得到所述热活化延迟荧光材料。

[0016] 进一步地,所述第一化合物为1-(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)-2,3-(双(3-(二苯基氨基)苄基)苄基)-7氮取代非那烯。

[0017] 进一步地,所述芳香胺中具有以下结构中的一种:



[0019] 一种电致发光器件,在所述电致发光器件中具有如上所述的热活化延迟荧光材料。

[0020] 进一步地,所述电致发光器件中包括衬底层、第一电极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层以及第二电极。所述第一电极设于所述衬底层上。所述空穴注入层设于所述第一电极上。所述空穴传输层设于所述空穴注入层上。所述发光层设于所述空穴传输层上,并且所述发光层中具有所述热活化延迟荧光材料。所述电子传输层设于所述发光层上。所述第二电极设于所述电子传输层上;

[0021] 进一步地,所述空穴注入层的材料为三氧化钼,所述空穴传输层的材料为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺,所述电子传输层的材料为1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯。

[0022] 本发明的优点是:

[0023] 本发明的一种热活化延迟荧光材料,其在氮杂芳香环的结构基础上连接了给电子基团二苯胺,然后再通过四甲基苯连接不同的电子单元来调节整体的电荷转移强弱,合成了一系列具有较低单三线态能级差、高发光效率以及快速的反向系间窜越常数的热活化延迟荧光材料。

[0024] 本发明中的一种热活化延迟荧光材料的制备方法,其工艺简单,纯化容易,产率高。

[0025] 本发明中的一种电致发光器件的发光层中具有所述热活化延迟荧光材料,其具有高发光效率,以及稳定性高。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1-3中热活化延迟荧光材料制备方法的制备流程图;

[0027] 图2为本发明应用实施例中电致发光器件的层状结构图。

[0028] 图中部件表示如下:

[0029] 衬底层1;第一电极2;

[0030] 空穴注入层3;空穴传输层4;

[0031] 发光层5;电子传输层6;

[0032] 第二电极7。

具体实施方式

[0033] 以下参考说明书附图介绍本发明的优选实施例,证明本发明可以实施,所述发明实施例可以向本领域中的技术人员完整介绍本发明,使其技术内容更加清楚和便于理解。本发明可以通过许多不同形式的发明实施例来得以体现,本发明的保护范围并非仅限于文中提到的实施例。

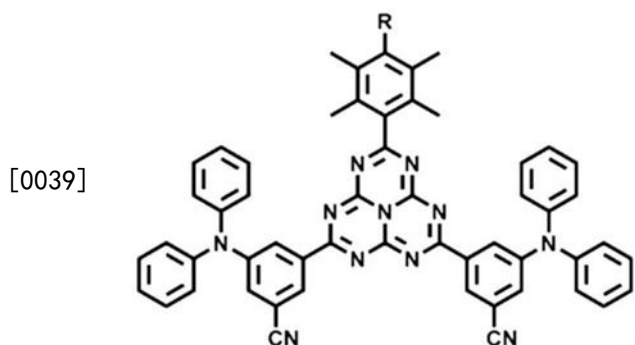
[0034] 在附图中,结构相同的部件以相同数字标号表示,各处结构或功能相似的组件以相似数字标号表示。附图所示的每一部件的尺寸和厚度是任意示出的,本发明并没有限定每个组件的尺寸和厚度。为了使图示更清晰,附图中有些地方适当夸大了部件的厚度。

[0035] 此外,以下各发明实施例的说明是参考附加的图示,用以例示本发明可用以实施的特定发明实施例。本发明中所提到的方向用语,例如,“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“内”、“外”、“侧面”等,仅是参考附加图式的方向,因此,使用的方向用语是为了更好、更清楚地说明及理解本发明,而不是指示或暗指所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一”、“第二”、“第三”等仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

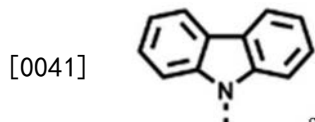
[0036] 当某些部件被描述为“在”另一部件“上”时,所述部件可以直接置于所述另一部件上;也可以存在一中间部件,所述部件置于所述中间部件上,且所述中间部件置于另一部件上。当一个部件被描述为“安装至”或“连接至”另一部件时,二者可以理解为直接“安装”或“连接”,或者一个部件通过一中间部件间接“安装至”、或“连接至”另一个部件。

[0037] 实施例1

[0038] 本发明实施例中提供了一种热活化延迟荧光材料,所述热活化延迟荧光材料中包括电子给体和电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构,其结构通式为:

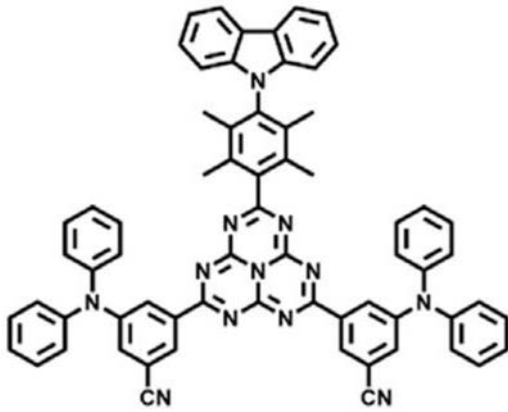


[0040] 其中,所述热活化延迟荧光材料的结构通式中R为芳香族化合物,其结构为:



[0042] 具体的,在本发明实施例中,所述热活化延迟荧光材料的结构通式为:

[0043]



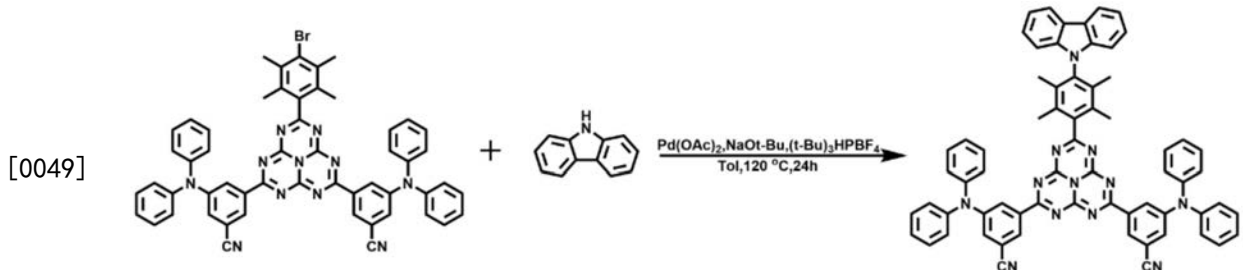
[0044] 本发明实施例中还提供一热活化延迟荧光材料的制备方法,其制备流程如图1所示,具体制备步骤如下:

[0045] 合成目标物:在100mL的二口瓶中,加入1-(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)-2,3-(双(3-(二苯基氨基)苄基)-7氮取代非那烯)-7氮取代非那烯(4.6g,5mmol)、喹唑(1g,6mmol),醋酸钯(45mg,0.2mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.17g,0.6mmol)。然后将该反应容器放置于填充有氩气的箱体中,加入叔丁醇钠(0.58g,6mmol),并加入60mL除水除氧的甲苯,去除反应液中的氧气。最后,所述反应液在温度120°C的条件下充分反应得到混合溶液,所述混合溶液中具有反应生成的目标物。

[0046] 萃取目标物:将混合溶液冷却至室温后,将所述混合溶液倒入200mL的冰水混合物中,并使用二氯甲烷萃取三次,将三次萃取所得的萃取物合并有机相,得到目标物。

[0047] 纯化处理目标物:使用二氯甲烷和正己烷(体积比为2:3)作为展开剂,通过硅胶层析柱对有机物进行分离纯化,得到所述热活化延迟荧光材料3.4g,产率为66%。

[0048] 所述热活化延迟荧光材料的制备流程式如式1所示:



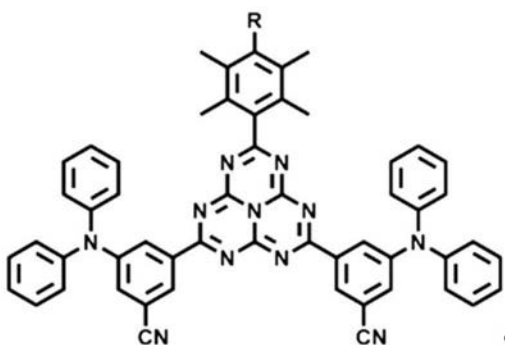
式 1

[0050] 本发明实施例中所提供的热活化延迟荧光材料,其在氮杂芳香环的结构基础上连接了两个给电子基团二苯胺,然后通过四甲基苯连接给电子单元喹唑,从而调节整体的电荷转移强弱。本发明实施例中的热活化延迟荧光材料的单三线态能级差较低,其发光效率高,以及具有快速的反向系间窜越常数。

[0051] 实施例2

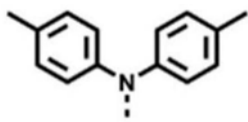
[0052] 本发明实施例中提供了一种热活化延迟荧光材料,所述热活化延迟荧光材料中包括电子给体和电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构,其结构通式为:

[0053]



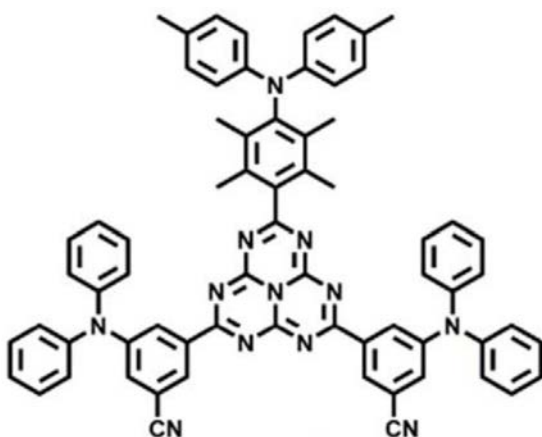
[0054] 其中,所述热活化延迟荧光材料的结构通式中R为芳香族化合物,其结构为:

[0055]



[0056] 具体的,在本发明实施例中,所述热活化延迟荧光材料的结构通式为:

[0057]



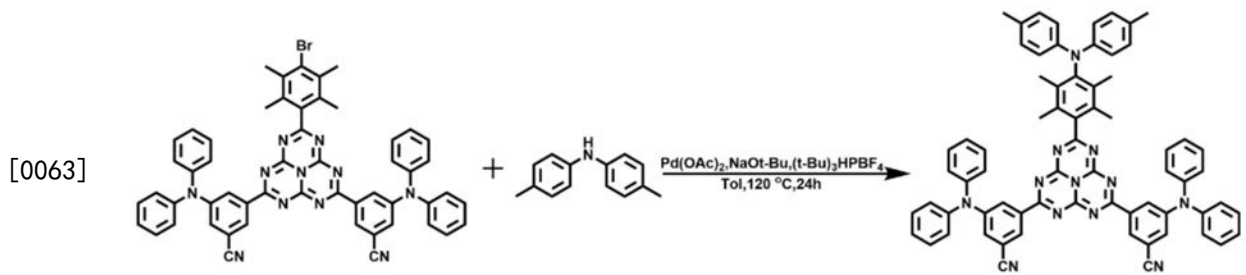
[0058] 本发明实施例中还提供一热活化延迟荧光材料的制备方法,其制备流程如图1所示,具体制备步骤如下:

[0059] 合成目标物:在100mL的二口瓶中,加入1-(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)-2,3-(双(3-(二苯基氨基)苄基)-7氮取代非那烯)(4.6g,5mmol)、4,4'-二甲基二苯胺(1.18g,6mmol),醋酸钡(45mg,0.2mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.17g,0.6mmol)。然后将该反应容器放置于填充有氩气的箱体中,加入叔丁醇钠(0.58g,6mmol),并加入60mL除水除氧的甲苯,去除反应液中的氧气。最后,所述反应液在温度120℃的条件下充分反应得到混合溶液,所述混合溶液中具有反应生成的目标物。

[0060] 萃取目标物:将混合溶液冷却至室温后,将所述混合溶液倒入200mL的冰水混合物中,并使用二氯甲烷萃取三次,将三次萃取所得的萃取物合并有机相,得到目标物。

[0061] 纯化处理目标物:使用二氯甲烷和正己烷(体积比为2:3)作为展开剂,通过硅胶层析柱对有机物进行分离纯化,得到所述热活化延迟荧光材料3.4g,产率为66%。

[0062] 所述热活化延迟荧光材料的制备流程式如式2所示:

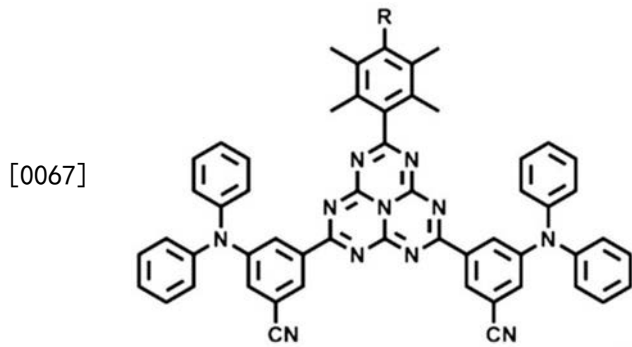


式 2

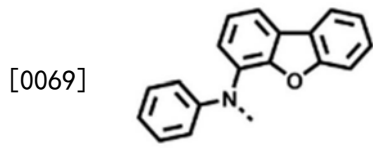
[0064] 本发明实施例中所提供的热活化延迟荧光材料,其在氮杂芳香环的结构基础上连接了两个给电子基团二苯胺,然后通过四甲基苯连接给电子单元4,4'-二甲基二苯胺,从而调节整体的电荷转移强弱。本发明实施例中的热活化延迟荧光材料的单三线态能级差较低,其发光效率高,以及具有快速反向系间窜越常数。

[0065] 实施例3

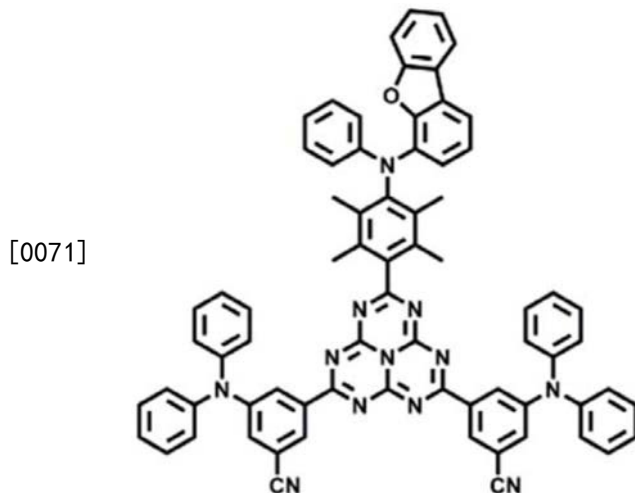
[0066] 本发明实施例中提供了一种热活化延迟荧光材料,所述热活化延迟荧光材料中包括电子给体和电子受体,所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构,其结构通式为:



[0068] 其中,所述热活化延迟荧光材料的结构通式中R为芳香族化合物,其结构为:



[0070] 具体的,在本发明实施例中,所述热活化延迟荧光材料的结构通式为:



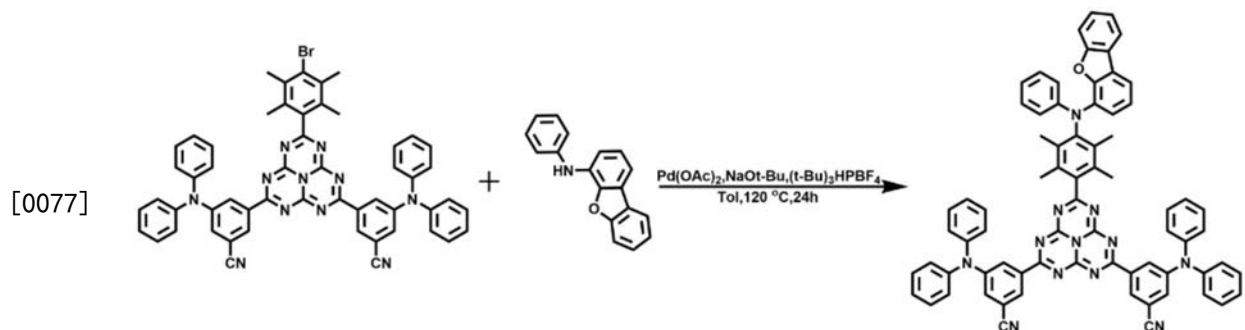
[0072] 本发明实施例中还提供一热活化延迟荧光材料的制备方法,其制备流程如图1所示,具体制备步骤如下:

[0073] 合成目标物:在100mL的二口瓶中,加入1-(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)-2,3-(双(3-(二苯基氨基)苄腈)-7氮取代非那烯(4.6g,5mmol)、1-N苯胺-二苯并呋喃(1.55g,6mmol),醋酸钯(45mg,0.2mmol)和三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.17g,0.6mmol)。然后将该反应容器放置于填充有氩气的箱体中,加入叔丁醇钠(0.58g,6mmol),并加入60mL除水除氧的甲苯,去除反应液中的氧气。最后,所述反应液在温度120°C的条件下充分反应得到混合溶液,所述混合溶液中具有反应生成的目标物。

[0074] 萃取目标物;将混合溶液冷却至室温后,将所述混合溶液倒入200mL的冰水混合物中,并使用二氯甲烷萃取三次,将三次萃取所得的萃取物合并有机相,得到目标物。

[0075] 纯化处理目标物;使用二氯甲烷和正己烷(体积比为2:3)作为展开剂,通过硅胶层析柱对有机物进行分离纯化,得到所述热活化延迟荧光材料3.4g,产率为66%。

[0076] 所述热活化延迟荧光材料的制备流程式如式3所示:



式 3

[0078] 本发明实施例中所提供的热活化延迟荧光材料,其在氮杂芳香环的结构基础上连接了两个给电子基团二苯胺,然后通过四甲基苯连接给电子单元1-N苯胺-二苯并呋喃,从而调节整体的电荷转移强弱。本发明实施例中的热活化延迟荧光材料的单三线态能级差较低,其发光效率高,以及具有快速的反向系间窜越常数。

[0079] 应用实施例

[0080] 本实施例是上述实施例1-3所制得的热活化延迟荧光材料的应用,其应用在电致发光器件中。

[0081] 如图2所示,本实施例中提供一种电致发光器件,所述电致发光器件包括一衬底层1、一第一电极2、一空穴注入层3、一空穴传输层4、一发光层5、一电子传输层6以及一第二电极7。

[0082] 所述衬底层1为玻璃衬底层,用于保护所述电致发光器件的整体结构。所述第一电极2设于所述衬底层1层靠近所述空穴注入层3的一表面上,其材料为氧化铟锡(ITO)。所述第一电极2用于传输电流电压,提供空穴。所述空穴注入层3设于所述第一电极2远离所述衬底层1的一表面上,其材料为三氧化钼,其厚度为2nm,所述空穴注入层3用于将其内部的空穴注入至所述发光层6内。所述空穴传输层4设于所述空穴注入层3远离所述第一电极2的一表面上,其材料为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺,其厚度为35nm,所述空穴传输层4用于将所述空穴注入层3内的空穴传输至所述发光层5内。所述发光层5设于所述空穴传输层4远离

所述空穴注入层3的一表面上,所述发光层5中包含所述热活化荧光材料,其厚度为40nm,所述第一电极2提供的空穴和所述第二电极7提供的电子在电流和电压的作用下汇聚在所述发光层5内并结合,从而将电能转换为光能,实现电致发光。所述电子传输层6设于所述发光层5远离所述空穴传输层4的一表面上,其材料为1,3,5-三(3-(3-吡啶基)苯基)苯,其厚度为40nm,所述电子传输层6用于将所述第二电极7所提供的电子传输至所述发光层5内。所述第二电极7设于所述电子传输层6远离所述发光层5的一表面上,其材料为氟化锂和铝,所述第二电极7用于传输电流电压,提供电子。

[0083] 为了更好的说明本发明中的热活化延迟荧光材料的性能,对由实施例1-3中所制备的热活化延迟荧光材料制成的电致发光器件进行了性能测试。由实施例1-3中的热活化延迟荧光材料分别所制成的电致发光器件的性能数据如表1所示。其中,器件1由实施例1中制备的热活化延迟荧光材料制成,器件2由实施例2中制备的热活化延迟荧光材料制成,器件3由实施例3中制备的热活化延迟荧光材料制成。本次测试主要检测了最高电流效率、电致发光峰值以及最大外量子效率。

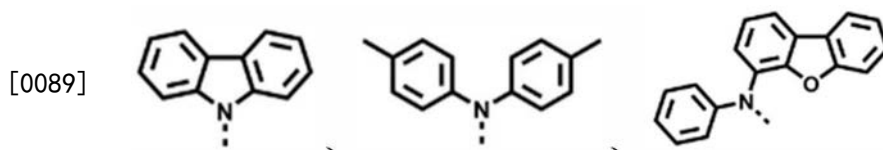
器件	最高电流效率 (cd/A)	电致发光峰值 (nm)	最大外量子效率 (%)
器件1	32.3	660	19.3
器件2	28.5	679	15.3
器件3	23.6	668	10.9

[0084] 表1

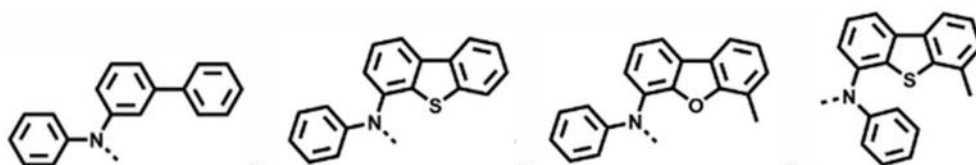
[0085] 由表1可知,本发明的热活化延迟荧光材料具有优良的发光性能,由其制作发光层5的发光效率更高,稳定性更好,从而也提高了所述电致发光器件的发光效率以及使用寿命。

[0086] 本发明实施例中所提供的一种电致发光器件,所述电致发光器件的发光层5中包含所述热活化延迟荧光材料,使发光层5的发光效率更好,稳定性更好,从而也提高了所述电致发光器件的发光效率以及使用寿命。

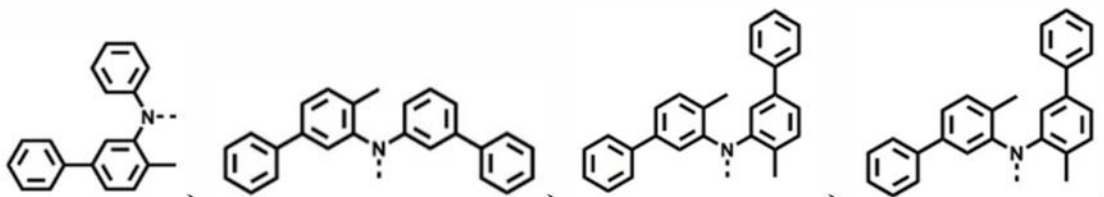
[0087] 在本发明实施例1-实施例3中,所述热活化延迟荧光材料结构通式中的所述芳香族化合物的结构分别为:



[0089] 但在发明的其他实施例中,还提供芳香族化合物的结构为以下结构中一种的热活化延迟荧光材料:



[0091]



[0092] 其制备方法与本发明中的实施例相似,因此不在此做过多赘述。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例,都属于本申请保护的范畴。

[0093] 虽然在本文中参照了特定的实施方式来描述本发明,但是应该理解的是,这些实施例仅仅是本发明的原理和应用的示例。因此应该理解的是,可以对示例性的实施例进行许多修改,并且可以设计出其他的布置,只要不偏离所附权利要求所限定的本发明的精神和范围。应该理解的是,可以通过不同于原始权利要求所描述的方式来结合不同的从属权利要求和本文中所述的特征。还可以理解的是,结合单独实施例所描述的特征可以使用在其他所述实施例中。

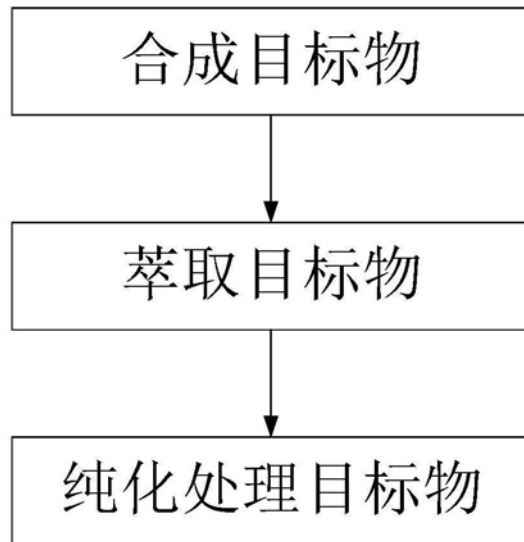


图1

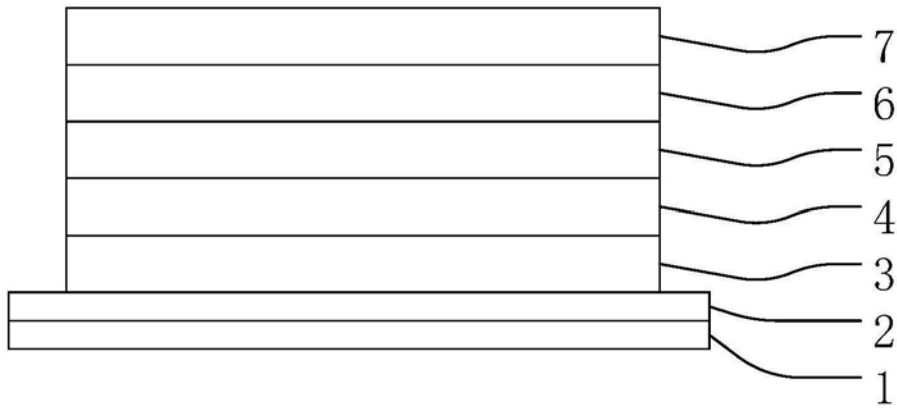


图2

专利名称(译)	热活化延迟荧光材料及其制备方法、电致发光器件		
公开(公告)号	CN110591697A	公开(公告)日	2019-12-20
申请号	CN201910825007.X	申请日	2019-09-02
[标]发明人	罗佳佳		
发明人	罗佳佳		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/16 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D487/16 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5012		
代理人(译)	黄威		
外部链接	Espacenet	SIPO	

摘要(译)

本发明提供了一种热活化延迟荧光材料及其制备方法、电致发光器件。所述热活化延迟荧光材料包括电子给体和电子受体，所述电子受体具有氮杂芳香环结构以及连接于所述氮杂芳香环结构的二苯胺结构和四甲基苯结构，所述电子给体为芳香族化合物。所述热活化延迟荧光材料具有较低单三线态能级差、高发光效率以及快速的反向系间窜越常数。

