



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106711352 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201710068313.4

C09K 11/06(2006.01)

(22)申请日 2017.02.08

审查员 苏治平

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106711352 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(73)专利权人 黑龙江大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路74号

(72)发明人 许辉 张静 韩春苗

(74)专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务所(普通合伙) 23210

代理人 何强

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

C07F 9/6553(2006.01)

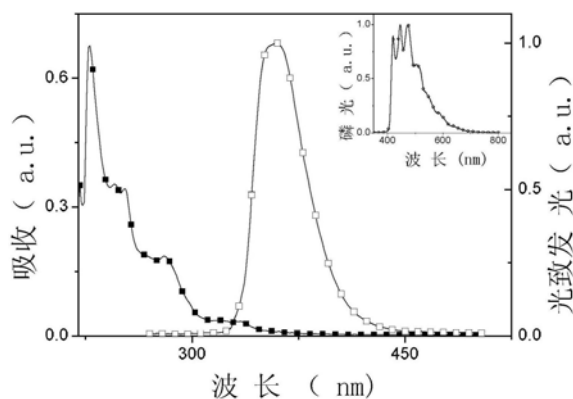
权利要求书3页 说明书16页 附图16页

(54)发明名称

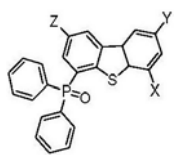
基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用

(57)摘要

基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用,它涉及一类芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用。本发明是为了解决热激发延迟荧光染料存在严重的三线态-三线态以及三线态-单线态湮灭和浓度淬灭效应,严重的降低了电致发光器件的各方面性能的技术问题。该材料通过在二苯并噻吩的2、4、6、8位置上分别引入2~4个二苯基磷氧基团构成,方法:将溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、二苯基磷、无水乙酸钠、醋酸钡和DMF混合,倒入冰水中,萃取,得到有机层并氧化,萃取、干燥,纯化,即得。本发明材料通过主体材料的双极性来平衡载流子注入传输,抑制猝灭效应。本发明材料作为发光层的主体或激子阻挡层用于制备电致发光器件。

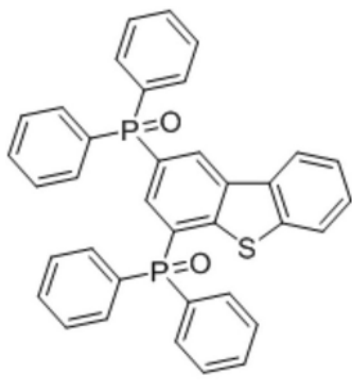


1. 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料, 其特征在于该材料在二苯并噻吩的2、4、6、8位置上分别引入2个、3个或4个二苯基磷氧基团构成, 分子结构式如下:

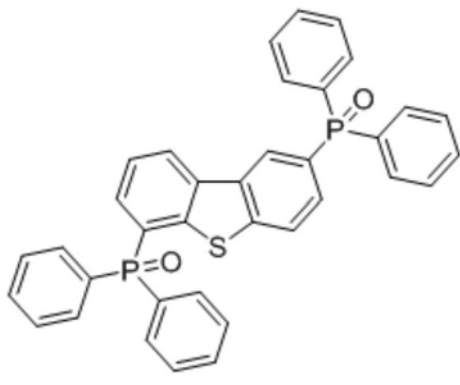


其中X为H或Ph₂OP, Y为H或Ph₂OP, Z为H或Ph₂OP, 且Y和Z不同时为H; 当X、Y为

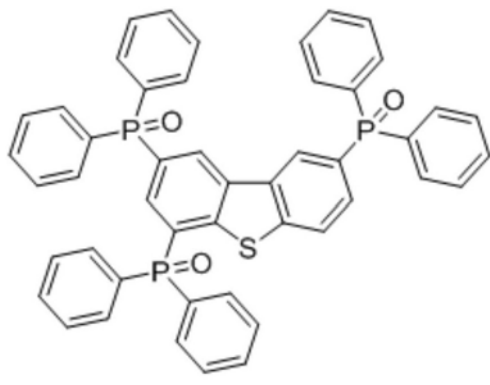
H, Z为Ph₂OP时, 化合物为2, 4DBTDPO, 其结构式为:



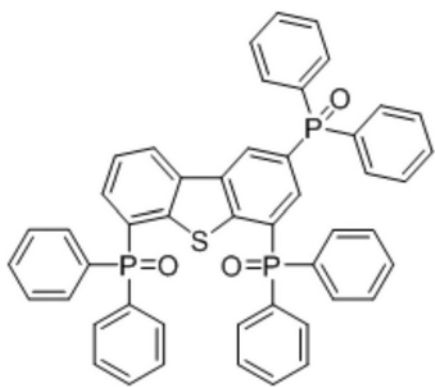
当Y为Ph₂OP, X、Z为H时, 化合物为2, 8DBTDPO, 其结构式为:



当Y和Z为Ph₂OP, X为H时, 化合物为2, 4, 8DBTTP0, 其结构式为:

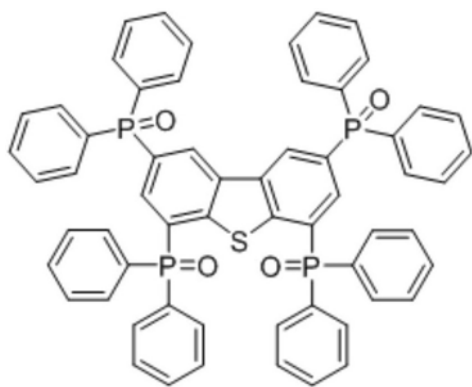


当X、Y为Ph₂OP, Z为氢时, 化合物为2, 4, 6DBTTP0, 其结构式为:



;

当X、Y、Z都为Ph₂OP时,化合物为2,4,6,8DBTQPO,其结构式为:



。

2. 权利要求1所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法,其特征在于该方法如下:

将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、1~6mmol的二苯基磷、1~6mmol的无水乙酸钠、0.001~0.01mmol醋酸钡和5~10ml的DMF混合,反应10~36小时后倒入冰水中,萃取,得到有机层,有机层干燥后加入1ml H₂O₂氧化,再经萃取、干燥后,以乙醇和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料。

3. 根据权利要求2所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法,其特征在于所述的二苯基磷与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为(1~2):1,醋酸钡与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为(0.001~0.002):1,醋酸钠与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为(1~2):1。

4. 根据权利要求2所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法,其特征在于所述的乙醇和乙酸乙酯的混合溶剂中乙醇与乙酸乙酯的体积比为1:20。

5. 根据权利要求2所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法,其特征在于将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、4mmol的二苯基磷、4mmol的无水乙酸钠、0.006mmol醋酸钡和6ml的DMF混合。

6. 根据权利要求2所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法,其特征在于将1mmol溴代二苯基磷氧基苯醚、4mmol的二苯基磷、4mmol的无水乙酸钠、0.007mmol醋酸钡和7ml的DMF混合。

7. 根据权利要求2所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料

的合成方法,其特征在于将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、5mmol的二苯基膦、5mmol的无水乙酸钠、0.009mmol醋酸钡和8ml的DMF混合。

8.根据权利要求2所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料的合成方法,其特征在于将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、5mmol的二苯基膦、5mmol的无水乙酸钠、0.01mmol醋酸钡和9ml的DMF混合。

9.根据权利要求2所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料的合成方法,其特征在于将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、5mmol的二苯基膦、5mmol的无水乙酸钠、0.005mmol醋酸钡和10ml的DMF混合。

10.权利要求1所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料的应用,其特征在于所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧材料的作为发光层主体或激子阻挡层材料用于制备电致发光器件。

基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一类芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用。

背景技术

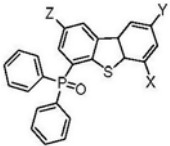
[0002] 高效率、低压驱动的有机电致发光为发光二极管的发展带来了革命性的创新。有机发光材料和器件的研究引起了人们的广泛关注和深入研究。有机电致发光二极管被称作第三代平面显示和照明技术,在节能环保等方面具有突出的优势,为了有效的利用电致发光过程中产生的单重态和三重态激子,目前普遍采用的方式是使用磷光染料来构建电致磷光,但是磷光染料所涉及的重金属不仅昂贵而且污染环境,迫切需要使用其他的材料加以替代。近期,被称为第三代有机电致发光技术的热激发延迟荧光技术取得了很大的进展,其中热激发延迟荧光染料可以通过自身三线态到单线态的反转隙间窜跃使三线态激子转化为单线态激子,进而利用其发光,从而从理论上实现100%的内量子效率。由于热激发延迟荧光染料其器件效率可与电致磷光效率相匹敌,而热激发延迟荧光染料是纯有机化合物。但是,目前针对热激发延迟荧光染料的主体材料的研究还非常有限,一般普遍的方式是采用有机电致磷光器件的主体材料,因此,需要针对热激发延迟荧光染料的特点来有目的的开发适合他们的主体材料。由于热激发延迟荧光染料存在严重的三线态-三线态湮灭和浓度淬灭效应,严重地降低了电致发光器件的各方面性能,因此,需要开发一类具有突出载流子注入/传输性能的同时能够有效抑制分子间猝灭效应的主体材料。

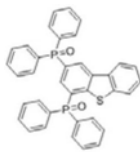
[0003] 研究表明,选择合适的主体材料可以很大程度地提高器件的性能。对于热激发延迟荧光器件来说,器件猝灭效应很严重,为此要使用主体材料来抑制分子间存在相互作用以降低猝灭效应,为了降低主体和发光客体之间的相互作用,往往需要使用惰性的主体材料,因而会导致器件的电学性能不平衡,降低器件效率导致效率滚降。为了解决这个关键问题,需要构建一系列的具有良好的载流子注入传输能力的热激发延迟荧光主体材料,因此,合理地设计芳香磷氧化合物的结构,如引入磷氧基团的数目、位置等,便有可能获得高效的热激发延迟荧光主体材料。

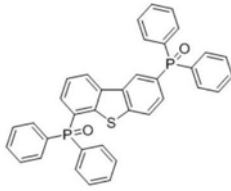
发明内容

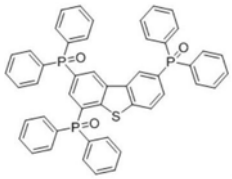
[0004] 本发明是为了解决热激发延迟荧光染料存在严重的三线态-三线态以及三线态-单线态湮灭和浓度淬灭效应,严重的降低了电致发光器件的各方面性能的技术问题,提供了一种基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用。

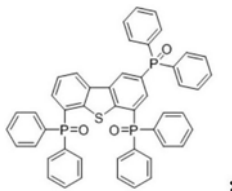
[0005] 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料,该材料在二苯并噻吩的2、4、6、8位置上分别引入2个、3个或4个二苯基磷氧基团构成,分子结构式如下:

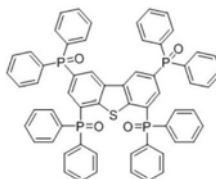
[0006]  其中X为H或Ph₂OP, Y为H或Ph₂OP, Z为H或Ph₂OP, 且Y和Z不同时为H; 当

X、Y为H, Z为Ph₂OP时, 化合物为2, 4DBTDP0, 其结构式为:  ;

[0007] 当Y为Ph₂OP, X、Z为H时, 化合物为2, 8DBTDP0, 其结构式为:  ;

[0008] 当Y和Z为Ph₂OP, X为H时, 化合物为2, 4, 8DBTTP0, 其结构式为:  ;

[0009] 当X、Y为Ph₂OP, Z为氢时, 化合物为2, 4, 6DBTTP0, 其结构式为:  ;

[0010] 当X、Y、Z都为Ph₂OP时, 化合物为2, 4, 6, 8DBTQP0, 其结构式为:  。

[0011] 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法, 该方法如下:

[0012] 将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、1~6mmol的二苯基磷、1~6mmol的无水乙酸钠、0.001~0.01mmol醋酸钨和5~10ml的DMF混合, 反应10~36小时后倒入冰水中, 萃取, 得到有机层, 有机层干燥后加入1ml H₂O₂氧化, 再经萃取、干燥后, 以乙醇和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化, 得到基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料(多磷氧二苯并噻吩基磷氧)。

[0013] 所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧材料的作为发光层主体或激子阻挡层材料用于制备电致发光器件。

[0014] 本发明的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料可以有效的抑制分子间的相互作用, 从而抑制猝灭效应。可以实现超低压驱动的高效热激发延迟荧光蓝光器件, 其电流效率达到最大值24.24cd · A⁻¹, 功率效率达到最大值19.56lm · W⁻¹。 , 在本发明中通过使用二苯并噻吩基团, 利用这个基团的双极性, 同时利用磷氧(P=O)基团的诱导作用对电学性能进行调控, 进而通过磷氧基团的位阻效应, 来抑制分子间的相互作用。从而调节载流子注入传输平衡, 抑制猝灭效应。本发明的双极结构的主体材料通过二苯

并噻吩基团的平面结构以及二苯并噻吩芳香磷氧主体材料的双极性来平衡载流子注入传输,同时调节磷氧基团的数目和修饰位置来调控分子间的作用以及整个分子的载流子传输能力。从而在高的三重态激发态能级和良好的载流子注入传输能力之间求得平衡。可以有效的抑制分子间的相互作用,从而抑制猝灭效应。本发明材料作为发光层的主体或激子阻挡层用于制备电致发光器件。

[0015] 本发明基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料用于电致发光器件包含以下优点:

[0016] 1、保持较高的三线态能级,保证能量从主体到客体的有效传递。

[0017] 2、提高电致发光器件材料的载流子注入和传输能力,以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料制备的电致蓝光器件将电致蓝光器件的启亮电压降低到2.8V,具有良好的热力学稳定性,裂解温度为435℃-479℃,同时提高了有机电致发光材料的发光效率和亮度,本发明主要应用于有机电致发光二极管器件中。

[0018] 本发明基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料既可以作为发光器件的发光层主体材料,也可以作为发光器件的激子阻挡层材料。

附图说明

[0019] 图1是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的紫外荧光光谱谱图及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图,■表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料在二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图,□表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图,●表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料磷光光谱图;

[0020] 图2是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的热重分析图;

[0021] 图3是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的紫外荧光光谱谱图及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图,■表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图,□表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图,●表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料磷光光谱图;

[0022] 图4是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的热重分析谱图;

[0023] 图5是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的紫外荧光光谱谱图及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图,■表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图,□表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图,●表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料磷光光谱图;

[0024] 图6是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的热

重分析谱图；

[0025] 图7是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的紫外荧光光谱谱图及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图，■表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图，□表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图，●表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料磷光光谱图；

[0026] 图8是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的热重分析谱图；

[0027] 图9是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的紫外荧光光谱谱图及溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图和磷光光谱图，■表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料二氯甲烷溶剂中的紫外光谱图，□表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料溶于二氯甲烷溶剂中的荧光光谱图，●表示基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料磷光光谱图；

[0028] 图10是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的热重分析谱图；

[0029] 图11是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线；

[0030] 图12是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-亮度关系曲线；

[0031] 图13是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线；

[0032] 图14是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线；

[0033] 图15是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线效率；

[0034] 图16是实验一基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电致发光光谱图；

[0035] 图17是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线；

[0036] 图18是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-亮度关系曲线；

[0037] 图19是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线；

[0038] 图20是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线；

[0039] 图21是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线效率；

[0040] 图22是实验二基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电致发光光谱图；

[0041] 图23是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线；

[0042] 图24是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-亮度关系曲线；

[0043] 图25是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线；

[0044] 图26是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线；

[0045] 图27是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线效率；

[0046] 图28是实验三基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电致发光光谱图；

[0047] 图29是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线；

[0048] 图30是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-亮度关系曲线；

[0049] 图31是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线；

[0050] 图32是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线；

[0051] 图33是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线效率；

[0052] 图34是实验四基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电致发光光谱图；

[0053] 图35是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线；

[0054] 图36是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电压-亮度关系曲线；

[0055] 图37是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线；

[0056] 图38是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线；

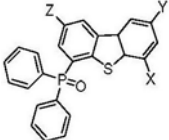
[0057] 图39是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线效率；

[0058] 图40是实验五基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的电致发光器件的电致发光光谱图。

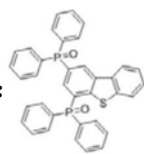
具体实施方式

[0059] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

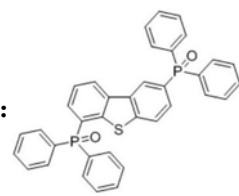
[0060] 具体实施方式一:本实施方式中基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料,该材料在二苯并噻吩的2、4、6、8位置上分别引入2个、3个或4个二苯基磷氧基团构成,分子结构式如下:

[0061]  其中X为H或Ph₂OP, Y为H或Ph₂OP, Z为H或Ph₂OP, 且Y和Z不同时为H;当

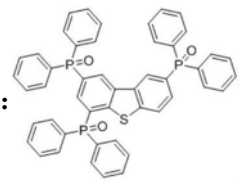
X、Y为H, Z为Ph₂OP时,化合物为2,4DBTDPO,其结构式为:



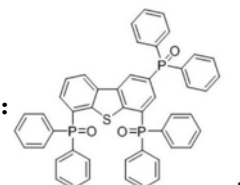
[0062] 当Y为Ph₂OP, X、Z为H时,化合物为2,8DBTDPO,其结构式为:



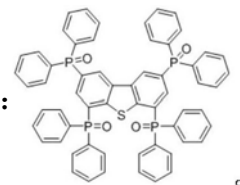
[0063] 当Y和Z为Ph₂OP, X为H时,化合物为2,4,8DBTTP0,其结构式为:



[0064] 当X、Y为Ph₂OP, Z为氢时,化合物为2,4,6DBTTP0,其结构式为:



[0065] 当X、Y、Z都为Ph₂OP时,化合物为2,4,6,8DBTQP0,其结构式为:



[0066] 具体实施方式二:具体实施方式一所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法,其特征在于该方法如下:

[0067] 将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、1~6mmol的二苯基磷、1~6mmol的无水乙酸钠、0.001~0.01mmol醋酸钨和5~10ml的DMF混合,反应10~36小时后倒入冰水中,萃取,得到有机层,有机层干燥后加入1ml H₂O₂氧化,再经萃取、干燥后,以乙醇和乙酸乙酯的混合溶剂为淋洗剂柱层析纯化,得到基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料。

[0068] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式二不同的是所述的二苯基磷与溴代

二苯基膦氧基二苯并噻吩物质的量比为(1~2):1,醋酸铯与溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩物质的量比为(0.001~0.002):1,醋酸钠与溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩物质的量比为(1~2):1。其他与具体实施方式二相同。

[0069] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式二不同的是所述的乙醇和乙酸乙酯的混合溶剂中乙醇与乙酸乙酯的体积比为1:20。其他与具体实施方式二相同。

[0070] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式二不同的是将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、4mmol的二苯基膦、4mmol的无水乙酸钠、0.006mmol醋酸铯和6ml的DMF混合。其他与具体实施方式二相同。

[0071] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式二不同的是将1mmol溴代二苯基膦氧基苯醚、4mmol的二苯基膦、4mmol的无水乙酸钠、0.007mmol醋酸铯和7ml的DMF混合。其他与具体实施方式二相同。

[0072] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式二不同的是将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、5mmol的二苯基膦、5mmol的无水乙酸钠、0.009mmol醋酸铯和8ml的DMF混合。其他与具体实施方式二相同。

[0073] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式二不同的是将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、5mmol的二苯基膦、5mmol的无水乙酸钠、0.01mmol醋酸铯和9ml的DMF混合。其他与具体实施方式二相同。

[0074] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式二不同的是将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、5mmol的二苯基膦、5mmol的无水乙酸钠、0.005mmol醋酸铯和10ml的DMF混合。其他与具体实施方式二相同。

[0075] 具体实施方式十:具体实施方式一所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧材料的作为发光层主体或激子阻挡层材料用于制备电致发光器件。

[0076] 本实施方式中所述基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料作为发光层或空穴阻挡层用于制备电致发光器件的方法如下:

[0077] 一、将经去离子水清洗的玻璃或塑料衬底放入真空蒸镀仪,真空度为 1×10^{-6} mbar,蒸镀速率设为 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm s}^{-1}$,在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡(ITO),厚度为1~100nm的阳极导电层;

[0078] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料 MoO_x ,得厚度为2~10nm空穴注入层;

[0079] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB,得厚度为20~40nm空穴传输层;

[0080] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP,得厚度为5~15nm激子阻挡层;

[0081] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料与DMAC(二甲基乙酰胺)的混合物,厚度为5~50nm发光层;

[0082] 六、在发光层上继续蒸镀基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧材料形成空穴阻挡层,厚度为5~40nm空穴阻挡层;

[0083] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen,厚度为10~80nm电子传输层;

[0084] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF,厚度为1~10nm电子注入层;

[0085] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为1~100nm的阴极导电层,得到电致发光器件。

[0086] 步骤八中所述的金属为钙、镁、银、铝、钙合金、镁合金、银合金或铝合金。

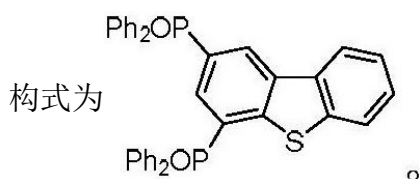
[0087] 采用下述实验验证本发明效果：

[0088] 实验一：本实验基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法按下列步骤实现：

[0089] 将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、1mmol的二苯基磷、1mmol的无水乙酸钠，0.001mmol的醋酸钡和10ml的DMF混合，反应10小时后倒入冰水中，萃取得到有机层，有机层干燥后加入1ml H_2O_2 氧化，再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化，得到2,4-二苯基磷氧基二苯并噻吩。

[0090] 其中本实验所述的二苯基磷与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为1:1，无水乙酸钠与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为1:1，醋酸钡与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为0.001:1；

[0091] 本实验得到的溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩为2,4-二苯基磷氧基二苯并噻吩，结



[0092] 采用核磁共振仪检测本试验制备的多功能化修饰的2,4DBTDPO，检测结果如下：

[0093] 1H NMR (TMS, $CDCl_3$, 400MHz) : δ 8.174 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.819–7.765 (qd, $J_1=1.2$ Hz, $J_2=7.6$ Hz, $J_3=13.2$ Hz, 2H), 7.655–7.603 (td, $J_1=1.2$ Hz, $J_2=7.2$ Hz, 8H), 7.478–7.430 (td, $J_1=1.2$ Hz, $J_2=7.2$ Hz, 6H), 7.361–7.314ppm (td, $J_1=3.2$ Hz, $J_2=8$ Hz, 8H); LDI-TOF:m/z (%): 584 (100) [M^+]; elemental analysis (%) for $C_{36}H_{26}O_2P_2S$: H, 4.48; O, 5.47; S, 5.48;

[0094] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO的紫外荧光光谱，磷光光谱谱图如图1所示。

[0095] 本实验得到的二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光基于芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO的热重分析谱图如图2所示，由图可知二苯并噻吩基磷氧主体材料2,4DBTDPO的裂解温度为435℃。

[0096] 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料作为发光层或空穴阻挡层用于制备电致发光器件的方法如下：

[0097] 一、将经去离子水清洗的塑料衬底放入真空蒸镀仪，真空度为 1×10^{-6} mbar，蒸镀速率设为 0.1 nm s^{-1} ，在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡 (ITO)，厚度为10nm的阳极导电层；

[0098] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料 MoO_x ，得厚度为10nm空穴注入层；

[0099] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB，得厚度为40nm空穴传输层；

[0100] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP，得厚度为15nm激子阻挡层；

[0101] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料与DMAC (二甲基乙酰胺) 的混合物，厚度为50nm发光层；

[0102] 六、在发光层上继续蒸镀基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧材料形成空穴阻挡层，厚度为40nm空穴阻挡层；

[0103] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen，厚度为80nm电子传输层；

[0104] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF,厚度为10nm电子注入层;

[0105] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为10nm的阴极导电层,得到电致发光器件。

[0106] 步骤八中所述的金属为铝。

[0107] 本实验中基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料既是电致发光器件的发光层主体材料,又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0108] 本实验电致发光器件的结构为:ITO/MoO_x (10nm)/NPB (40nm)/mCP (15nm)/2,4DBTDPO:DMAC (20%) 50nm/2,4DBTDPO (40nm)/Bphen (80nm)/LiF (10nm)/Al。

[0109] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO制备的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线如图11所示,由此图可知基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO材料具有半导体特性,其阈值电压为3.5V。

[0110] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO制备的电致发光器件的电压-亮度关系曲线如图12所示,由此图可知该器件的启亮电压为4V。

[0111] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO制备的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图13所示,由此图可知该器件在亮度为3cd·m⁻²时,电流效率达到最大值6.5cd·A⁻¹。

[0112] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO制备的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图14所示,由此图可知该器件在亮度为3.2cd·m⁻²时,功率效率达到最大值5.2lm·W⁻¹。

[0113] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO制备的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线如图15所示,由此图可知该器件在亮度为0.64mA·cm⁻²时,获得最大外量子效率3.4%。

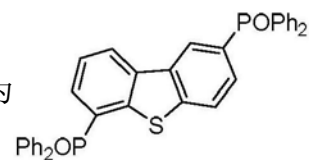
[0114] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4DBTDPO制备的电致发光器件的电致发光光谱图如图16所示,由此图可知该器件的电致发光峰在462nm处。

[0115] 实验二:本实验基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法按下列步骤实现:

[0116] 将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、1mmol的二苯基磷、1mmol的无水乙酸钠,0.001mmol的醋酸钡和10ml的DMF混合,反10小时后倒入冰水中,萃取得到有机层,有机层干燥后加入1ml H₂O₂氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到2,8二苯基磷氧基二苯并噻吩。

[0117] 其中本实验所述的二苯基磷与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为1:1,无水乙酸钠与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为1:1,醋酸钡与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为0.001:1;

[0118] 本实验得到的2,8二苯基膦氧基二苯并噻吩,结构式为



其核

磁共振氢谱的数据为:

[0119] ^1H NMR (TMS, CDCl_3 , 400MHz): δ 8.301 (d, $J=11.6\text{Hz}$, 2H), 7.796 (t, $J=9.2\text{Hz}$, 2H), 7.707–7.659 (q, $J_1=6.8\text{Hz}$, $J_2=12\text{Hz}$, 10H), 7.575 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 7.484ppm (t, $J=7.6\text{Hz}$, 8H); LDI-TOF: m/z (%): 584 (100) [M^+]; elemental analysis (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$: C, 73.96; H, 4.48; O, 5.47; S, 5.48;

[0120] 本实验得到基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料为2,8DBTDPO。

[0121] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料2,8DBTDPO的紫外荧光光谱谱图如图3所示。

[0122] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料2,8DBTDPO的热重分析谱图如图4所示,由图可知2,8DBTDPO的裂解温度为440℃。

[0123] 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料作为发光层或空穴阻挡层用于制备电致发光器件的方法如下:

[0124] 一、将经去离子水清洗的玻璃衬底放入真空蒸镀仪,真空度为 $1 \times 10^{-6}\text{mbar}$,蒸镀速率设为 0.1nm s^{-1} ,在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡(ITO),厚度为10nm的阳极导电层;

[0125] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料 MoO_x ,得厚度为10nm空穴注入层;

[0126] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB,得厚度为40nm空穴传输层;

[0127] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP,得厚度为15nm激子阻挡层;

[0128] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料与DMAC(二甲基乙酰胺)的混合物,厚度为50nm发光层;

[0129] 六、在发光层上继续蒸镀基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧材料形成空穴阻挡层,厚度为40nm空穴阻挡层;

[0130] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen,厚度为80nm电子传输层;

[0131] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF,厚度为10nm电子注入层;

[0132] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为10nm的阴极导电层,得到电致发光器件。

[0133] 步骤八中所述的金属为铝。

[0134] 本实验中不对称热激发延迟荧光二苯醚芳香膦氧材料既是电致发光器件的发光层主体材料,又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0135] 本实验电致发光器件的结构为:ITO/ MoO_x (10nm)/NPB (40nm)/mCP (15nm)/2,8DBTDPO:DMAC (20%) 50nm/2,8DBTDPO (40nm)/Bphen (80nm)/LiF (10nm)/Al。本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料2,8DBTDPO制备的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线如图17所示,由此图可知基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料2,8DBTDPO具有半导体特性,其阈值电压为3.8V。

[0136] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2, 8DBTDP0制备的电致发光器件的电压-亮度关系曲线如图18所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.8V。

[0137] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2, 8DBTDP0制备的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图19所示,由此图可知该器件器件在亮度为 $83.56\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,电流效率达到最大值 $19.75\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0138] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2, 8DBTDP0制备的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图20所示,由此图可知该器件器件在亮度为 $86.95\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,功率效率达到最大值 $7.84\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0139] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2, 8DBTDP0制备的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线如图21所示,由此图可知该器件在亮度为 $0.38\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,获得最大外量子效率9.50%。

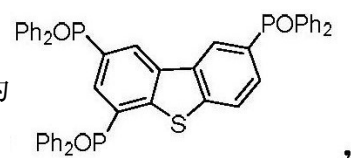
[0140] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2, 8DBTDP0制备的电致发光器件的电致发光光谱图如图22所示,由此图可知该器件的电致发光峰在457nm处。

[0141] 实验三:本实验基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法按下列步骤实现:

[0142] 将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、2mmol的二苯基磷、3mmol的无水乙酸钠, 0.002mmol的醋酸钡和10ml的DMF混合,反10小时后倒入冰水中,萃取得到有机层,有机层干燥后加入1ml H_2O_2 氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,得到2,4,8二苯基磷氧基二苯并噻吩。

[0143] 其中本实验所述的二苯基磷与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为2:1, 无水乙酸钠与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为2:1,醋酸钡与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为0.002:1;

[0144] 本实验得到的2,4,8二苯基磷氧基二苯并噻吩,结构式为



其核磁共振氢谱的数据为:

[0145] ^1H NMR (TMS, CDCl_3 , 400MHz) : = 8.634 (d, $J=11.6\text{Hz}$, 1H), 8.246 (d, $J=11.6\text{Hz}$, 1H), 7.843 (t, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 7.686 (t, $J=12.8\text{Hz}$, 9H), 7.617-7.539 (m, 11H), 7.496-7.412 ppm (m, 12H); LDI-TOF: m/z (%): 784 (100) [M^+]; elemental analysis (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}_3\text{S}$: C, 73.46; H, 4.50; O, 6.12; P, 11.84; S, 4.09;

[0146] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2, 4, 8DBTTP0的紫外荧光光谱谱图,磷光光谱如图5所示。

[0147] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2, 4, 8DBTTP0的热重分析谱图如图6所示,由图可知二苯并噻吩基磷氧主体材料2, 4, 8DBTTP0的裂解温度为472 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0148] 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料作为发光层或空

穴阻挡层用于制备电致发光器件的方法如下：

[0149] 一、将经去离子水清洗的玻璃衬底放入真空蒸镀仪，真空度为 1×10^{-6} mbar，蒸镀速率设为 0.1 nm s^{-1} ，在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡 (ITO)，厚度为10nm的阳极导电层；

[0150] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料 MoO_x ，得厚度为10nm空穴注入层；

[0151] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB，得厚度为40nm空穴传输层；

[0152] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP，得厚度为15nm激子阻挡层；

[0153] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料基于二苯并噻吩双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料与DMAC (二甲基乙酰胺) 的混合物，厚度为50nm发光层；

[0154] 六、在发光层上继续蒸镀基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧材料形成空穴阻挡层，厚度为40nm空穴阻挡层；

[0155] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen，厚度为80nm电子传输层；

[0156] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF，厚度为10nm电子注入层；

[0157] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属，厚度为10nm的阴极导电层，得到电致发光器件。

[0158] 步骤八中所述的金属为铝。

[0159] 本实验中基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料既是电致发光器件的发光层主体材料，又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0160] 本实验电致发光器件的结构为：ITO/ MoO_x (10nm) /NPB (40nm) /mCP (15nm) /2,4,8DBTTP0:DMAC (20%) 50nm/2,4,8DBTTP0 (40nm) /Bphen (80nm) /LiF (10nm) /Al。本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,8DBTTP0制备的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线如图29所示，由此图可知双极的延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,8DBTTP0材料具有半导体特性，其阈值电压为3.4V。

[0161] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,8DBTTP0制备的电致发光器件的电压-亮度关系曲线如图30所示，由此图可知该器件的启亮电压为4.5V。

[0162] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,8DBTTP0制备的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图31所示，由此图可知该器件亮度亮度为 $32.24 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时，电流效率达到最大值 $7.94 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0163] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,8DBTTP0制备的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图32所示，由此图可知该器件在在亮度为 $37.13 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时，功率效率达到最大值 $4.52 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0164] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,8DBTTP0制备的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线如图33所示，由此图可知该器件在亮度为 $0.08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，获得最大外量子效率8.26%。

[0165] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,8DBTTP0制备的电致蓝光发光器件的电致发光光谱图如图34所示，由此图可知该器件的电致发光峰在462nm处。

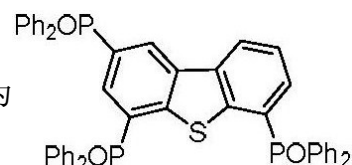
[0166] 实验四：本实验基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的

合成方法按下列步骤实现：

[0167] 将1mmol溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩、1mmol的二苯基膦、1mmol的无水乙酸钠，0.002mmol的醋酸钡和5ml的DMF混合，反应10小时后倒入冰水中，萃取得到有机层，有机层干燥后加入1ml H_2O_2 氧化，再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化，得到2,4,6二苯基膦氧基二苯并噻吩。

[0168] 其中本实验所述的二苯基膦与溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩物质的量比为1:1，无水乙酸钠与溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩物质的量比为1:1，醋酸钡与溴代二苯基膦氧基二苯并噻吩物质的量比为0.002:1；

[0169] 本实验得到的2,4,6二苯基膦氧基二苯并噻吩，结构式为



[0170] 采用核磁共振仪检测本试验制备的二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光基于芳香膦氧主体材料2,4,6DBTTP0，其核磁共振氢谱的数据为：

[0171] 1H NMR (TMS, $CDCl_3$, 400MHz) : δ 8.815 (d, $J=11.6$ Hz, 1H) , 8.171 (d, $J=8$ Hz, 1H) , 7.987-7.936 (q, $J_1=7.2$ Hz, $J_2=12.4$ Hz, 1H) , 7.676-7.629 (q, $J_1=7.6$ Hz, $J_2=12.4$ Hz, 4H) , 7.587-7.495 (m, 12H) , 7.486-7.332 (m, 12H) , 7.287ppm (t, $J=7.6$ Hz, 4H) ; LDI-TOF: m/z (%) : 784 (100) [M^+] ; elemental analysis (%) for $C_{48}H_{35}O_3P_3S$: C, 73.46; H, 4.50; O, 6.12; S, 4.09;

[0172] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料2,4,6DBTTP0的紫外荧光光谱谱图，磷光光谱如图7所示。

[0173] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料2,4,6DBTTP0的热重分析谱图如图,8所示,由图可知二苯并噻吩基膦氧主体材料2,4,6DBTTP0的裂解温度为479℃。

[0174] 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料作为发光层或空穴阻挡层用于制备电致发光器件的方法如下：

[0175] 一、将经去离子水清洗的玻璃衬底放入真空蒸镀仪，真空度为 1×10^{-6} mbar，蒸镀速率设为 $0.1nm\ s^{-1}$ ，在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡 (ITO)，厚度为1~100nm的阳极导电层；

[0176] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料 MoO_x ，得厚度为10nm空穴注入层；

[0177] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB，得厚度为40nm空穴传输层；

[0178] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP，得厚度为15nm激子阻挡层；

[0179] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香膦氧主体材料与DMAC (二甲基乙酰胺) 的混合物，厚度为50nm发光层；

[0180] 六、在发光层上继续蒸镀基于二苯并噻吩基团的双极的双极热激发延迟荧光芳香膦氧材料形成空穴阻挡层，厚度为40nm空穴阻挡层；

[0181] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen，厚度为80nm电子传输层；

[0182] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF，厚度为10nm电子注入层；

[0183] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属，厚度为10nm的阴极导电层，得到电致发光器

件。

[0184] 步骤八中所述的金属为铝。

[0185] 本实验中基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料既是电致发光器件的发光层主体材料,又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0186] 本实验电致发光器件的结构为:ITO/MoO_x (10nm)/NPB (40nm)/mCP (15nm)/2,4,6-DBTTP0:DMAC (20%) 50nm/2,4,6-DBTTP0 (40nm)/Bphen (80nm)/LiF (10nm)/Al。本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6DBTTP0制备的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线如图23所示,由此图可知基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6DBTTP0材料具有半导体特性,其阈值电压为2.9V。

[0187] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6DBTTP0制备的电致发光器件的电压-亮度关系曲线如图24所示,由此图可知该器件的启亮电压为2.9V。

[0188] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6DBTTP0制备的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图25所示,由此图可知该器件亮度为66.87cd·m⁻²时,电流效率达到最大值24.24cd·A⁻¹。

[0189] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6DBTTP0制备的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图26所示,由此图可知该器件在亮度为70.57cd·m⁻²时,功率效率达到最大值19.56lm·W⁻¹。

[0190] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6DBTTP0制备的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线如图27所示,由此图可知该器件在亮度为0.23mA·cm⁻²时,获得最大外量子效率11.89%。

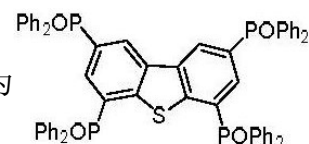
[0191] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6DBTTP0制备的电致发光器件的电致发光光谱图如图28所示,由此图可知该器件的电致发光峰在470nm处。

[0192] 实验五:本实验基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料的合成方法按下列步骤实现:

[0193] 将1mmol溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、2mmol的二苯基磷、3mmol的无水乙酸钠,0.002mmol的醋酸钡和10ml的DMF混合,反应10小时后倒入冰水中,萃取得到有机层,有机层干燥后加入1ml H₂O₂氧化,再经萃取、干燥后以乙醇和乙酸乙酯的体积比为1:20为淋洗剂柱层析纯化,2,4,6,8-二苯基磷氧基二苯并噻吩。

[0194] 其中本实验所述的二苯基磷与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为2:1,无水乙酸钠与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为2:1,醋酸钡与溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩物质的量比为0.002:1;

[0195] 本实验得到的2,4,6,8-二苯基磷氧基二苯并噻吩,结构式为



[0196] 采用核磁共振仪检测本试验制备的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQPO,采用核磁共振仪检测本试验制备的于二苯并噻吩双极热激发延迟荧光基芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQPO其核磁共振氢谱的数据为:

[0197] ^1H NMR (TMS, CDCl_3 , 400MHz) : =8.594 (d, $J=11.6\text{Hz}$, 2H) , 7.848 (t, $J=11.6\text{Hz}$, 2H) , 7.610–7.539 (m, 20H) , 7.456 (t, $J=8.4\text{Hz}$, 12H) , 7.345ppm (d, $J=7.2\text{Hz}$, 8H) ; LDI-TOF: m/z (%) : 984 (100) [M^+] ; elemental analysis (%) for $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_4\text{S}$: C, 73.17; H, 4.50; O, 6.50; S, 3.25

[0198] 本实验得到的基于二苯并噻吩双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0的紫外荧光光谱谱图,磷光光谱如图9所示。

[0199] 本实验得到的基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0的热重分析谱图如图10所示,由图可知二苯并噻吩基磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0的裂解温度为465℃。

[0200] 基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料作为发光层或空穴阻挡层用于制备电致发光器件的方法如下:

[0201] 一、将经去离子水清洗的玻璃衬底放入真空蒸镀仪,真空度为 $1 \times 10^{-6}\text{mbar}$,蒸镀速率设为 0.1nm s^{-1} ,在玻璃或塑料衬底上蒸镀材料为氧化铟锡(ITO),厚度为1~100nm的阳极导电层;

[0202] 二、在阳极导电层上蒸镀空穴注入层材料 MoO_x ,得厚度为10nm空穴注入层;

[0203] 三、在空穴注入层上蒸镀空穴传输层材料NPB,得厚度为40nm空穴传输层;

[0204] 四、在空穴传输层上蒸镀阻挡层材料mCP,得厚度为15nm激子阻挡层;

[0205] 五、在激子阻挡层上蒸镀发光层材料基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料与DMAC(二甲基乙酰胺)的混合物,厚度为50nm发光层;

[0206] 六、在发光层上继续蒸镀基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧材料形成空穴阻挡层,厚度为40nm空穴阻挡层;

[0207] 七、在空穴阻挡层上蒸镀电子传输层材料Bphen,厚度为80nm电子传输层;

[0208] 八、在电子传输层上蒸镀电子注入层材料LiF,厚度为10nm电子注入层;

[0209] 九、在电子注入层上蒸镀材料为金属,厚度为10nm的阴极导电层,得到电致发光器件。

[0210] 步骤八中所述的金属为铝。

[0211] 本实验中基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料既是电致发光器件的发光层主体材料,又是电致发光器件的空穴阻挡层材料。

[0212] 本实验电致发光器件的结构为: ITO/ MoO_x (10nm) /NPB (40nm) /mCP (15nm) /2,4,6,8DBTQP0:DMAC (20%) 50nm/2,4,6,8DBTQP0 (40nm) /Bphen (80nm) /LiF (10nm) /Al。

[0213] 本实验以多功能化修饰的二苯并噻吩基磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0制备的电致发光器件的电压-电流密度关系曲线如图35所示,由此图可知二苯并噻吩基磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0材料具有半导体特性,其阈值电压为2.8V。

[0214] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0制备的电致发光器件的电压-亮度关系曲线如图36所示,由此图可知该器件的启亮电压为3.77V。

[0215] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0制备的电致发光器件的亮度-电流效率关系曲线如图37所示,由此图可知该器件在亮度为 $58.09\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,电流效率达到最大值 $8.26\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

[0216] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0制备的电致发光器件的亮度-功率效率关系曲线如图38所示,由此图可知该器件在在亮度为 $56.27\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,功率效率达到最大值 $3.931\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

[0217] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0制备的电致发光器件的电流密度-外量子效率关系曲线如图39所示,由此图可知该器件在亮度为 $0.025\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,获得最大外量子效率12.39%。

[0218] 本实验以基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料2,4,6,8DBTQP0制备的电致发光器件的电致发光光谱图如图40所示,由此图可知该器件的电致发光峰在467nm处。

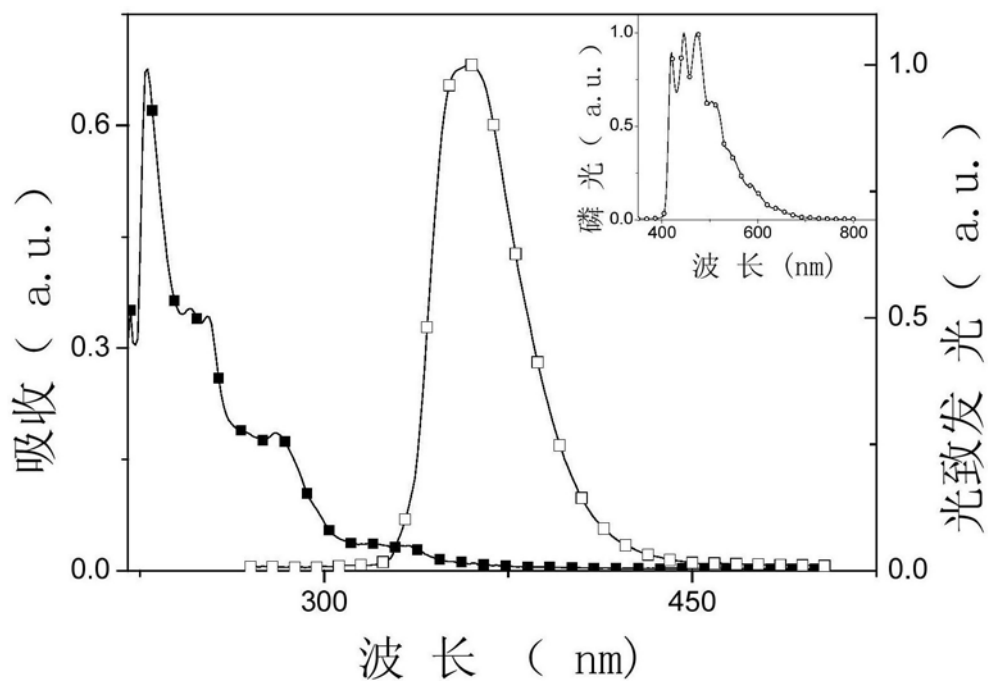


图1

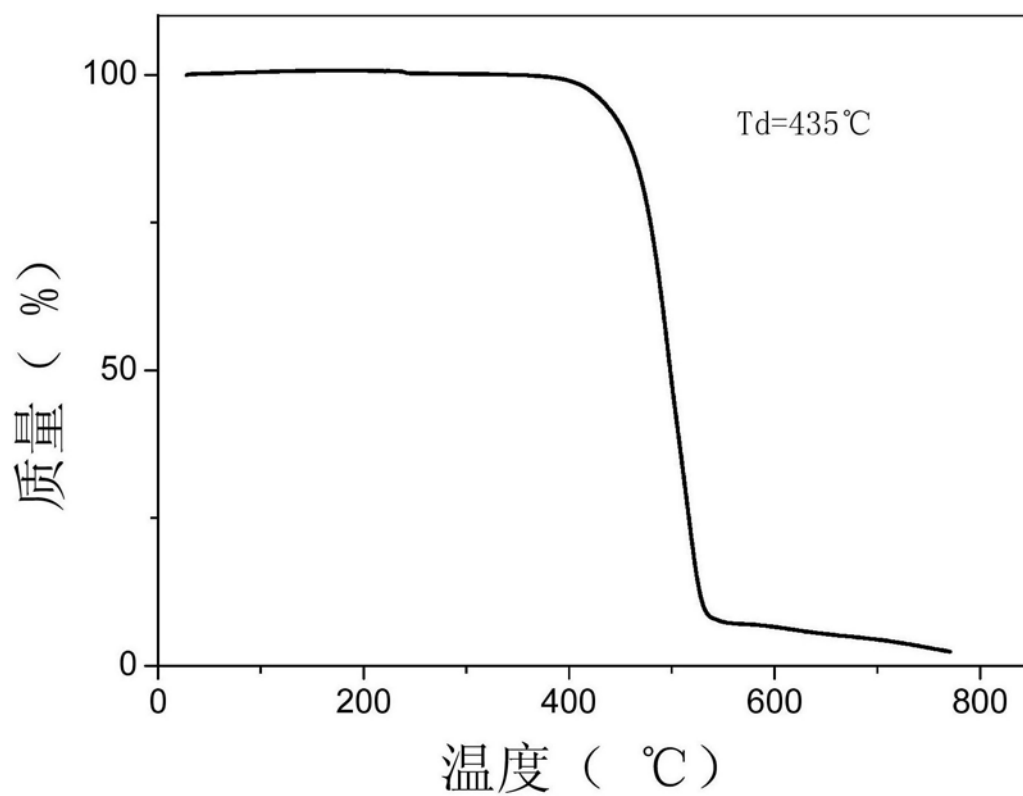


图2

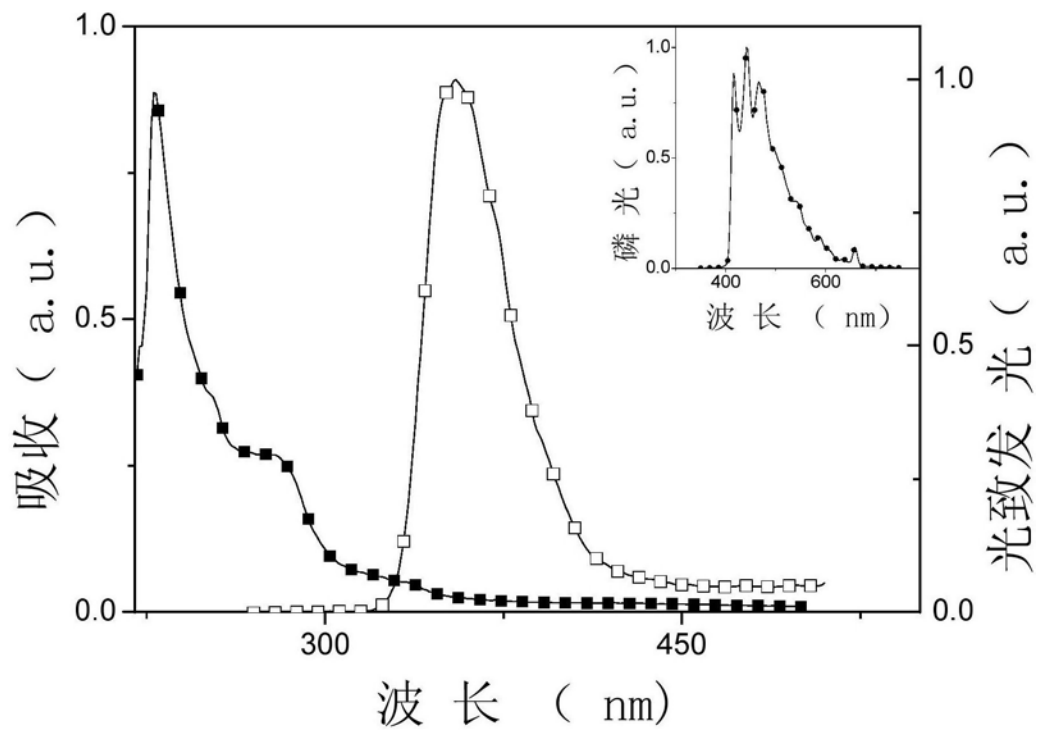


图3

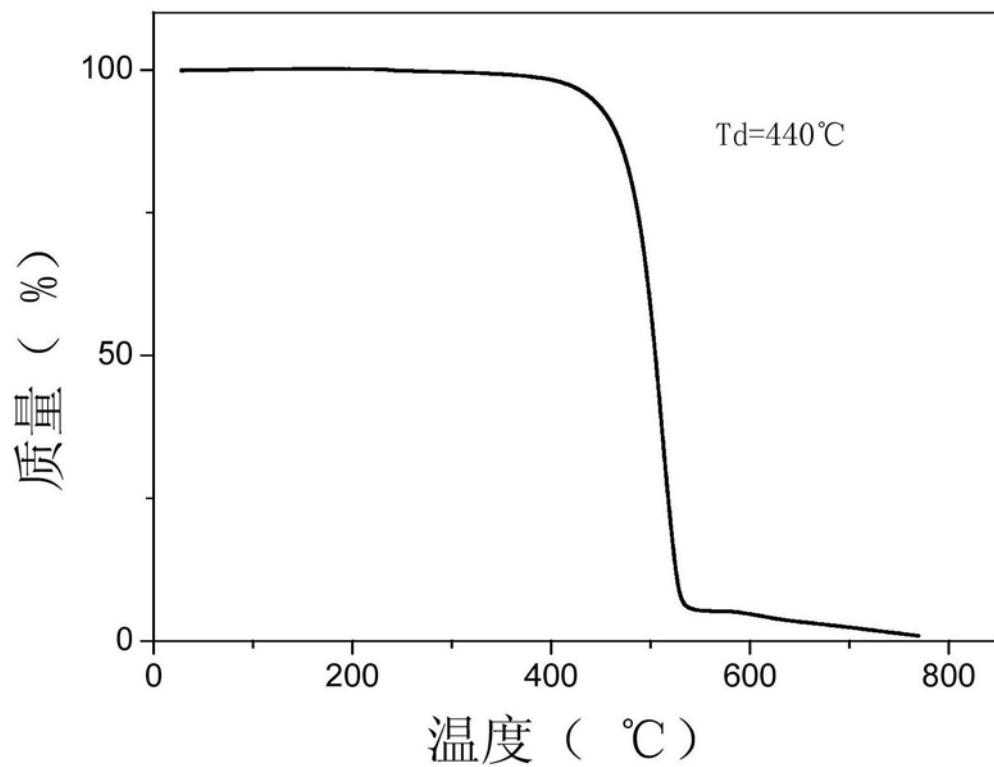


图4

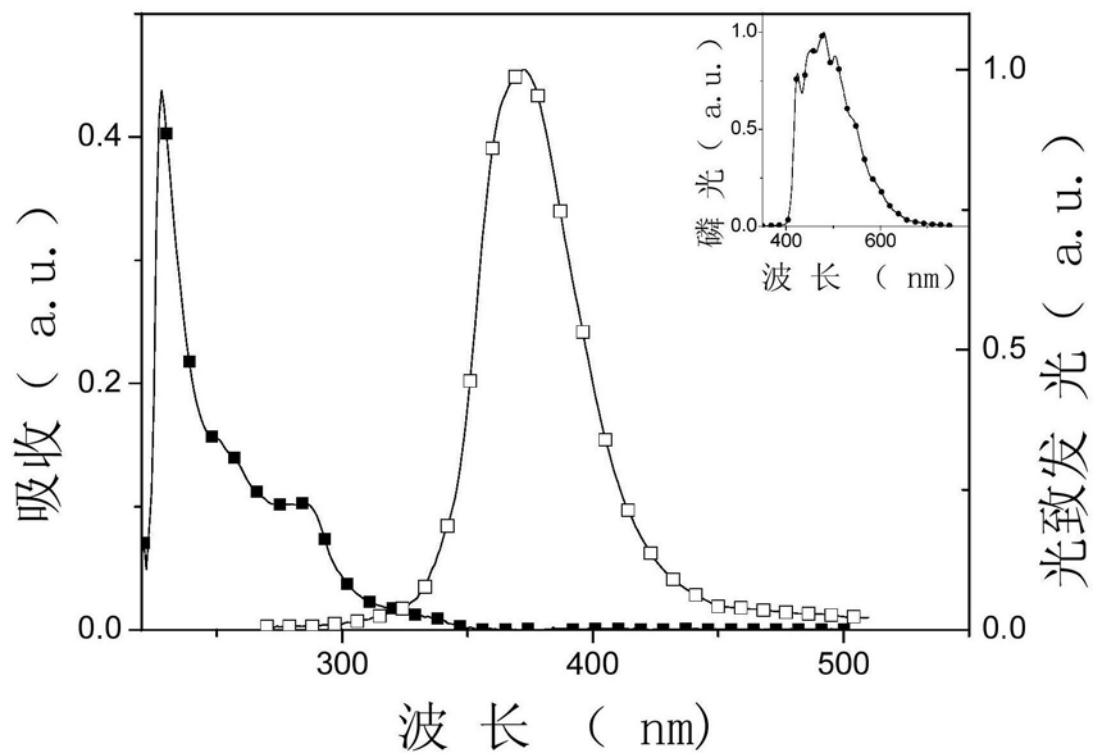


图5

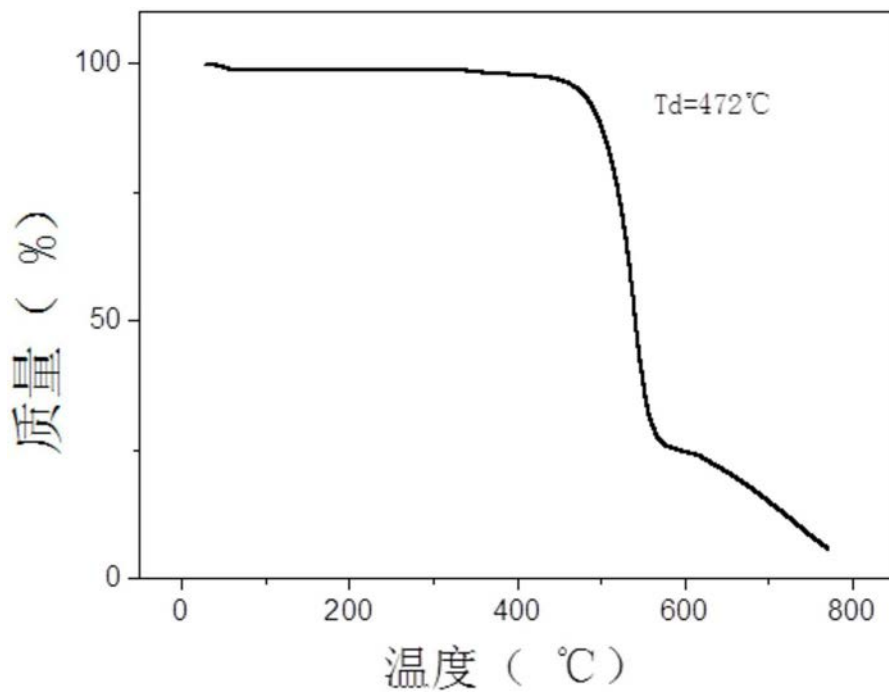


图6

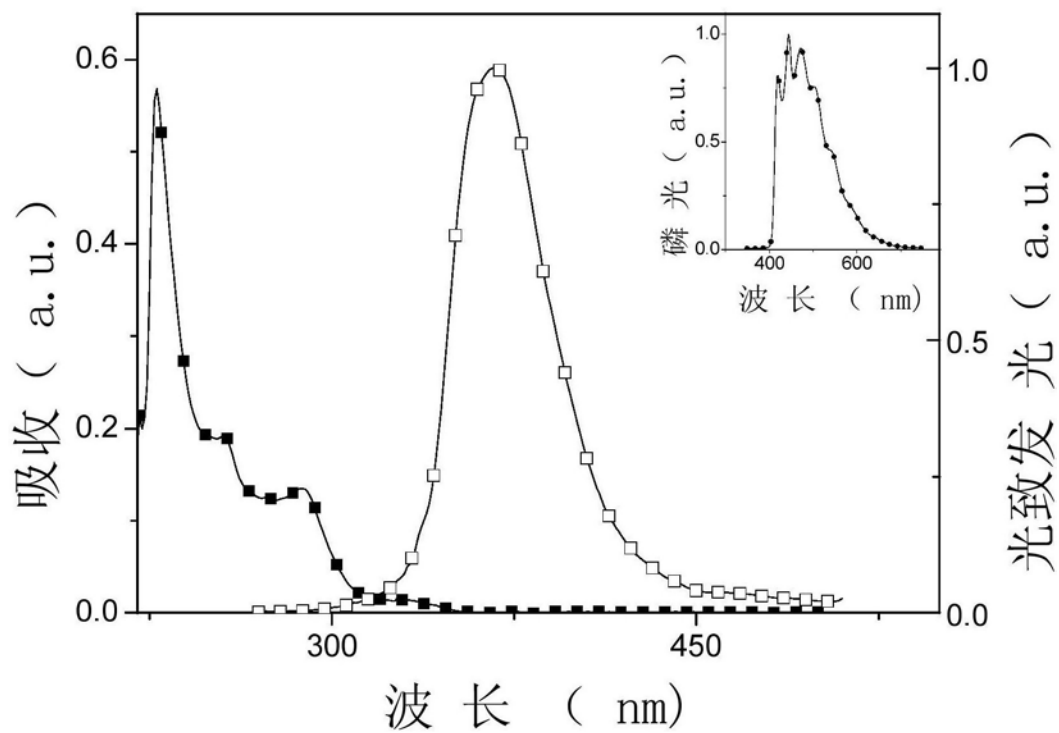


图7

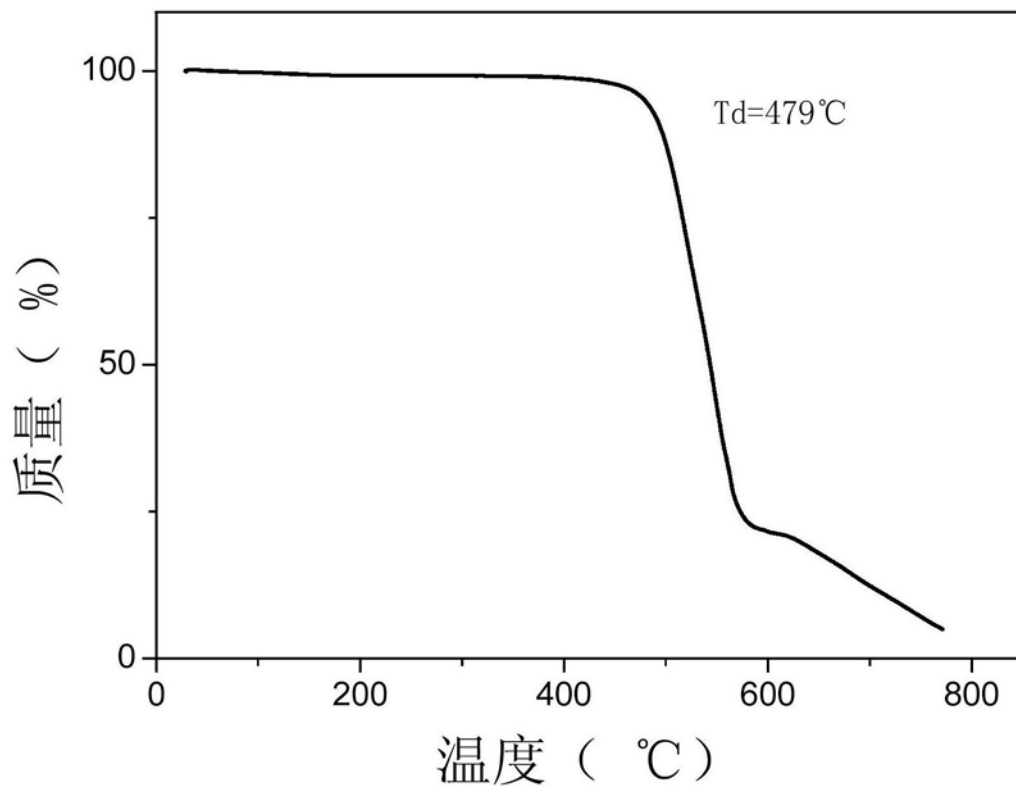


图8

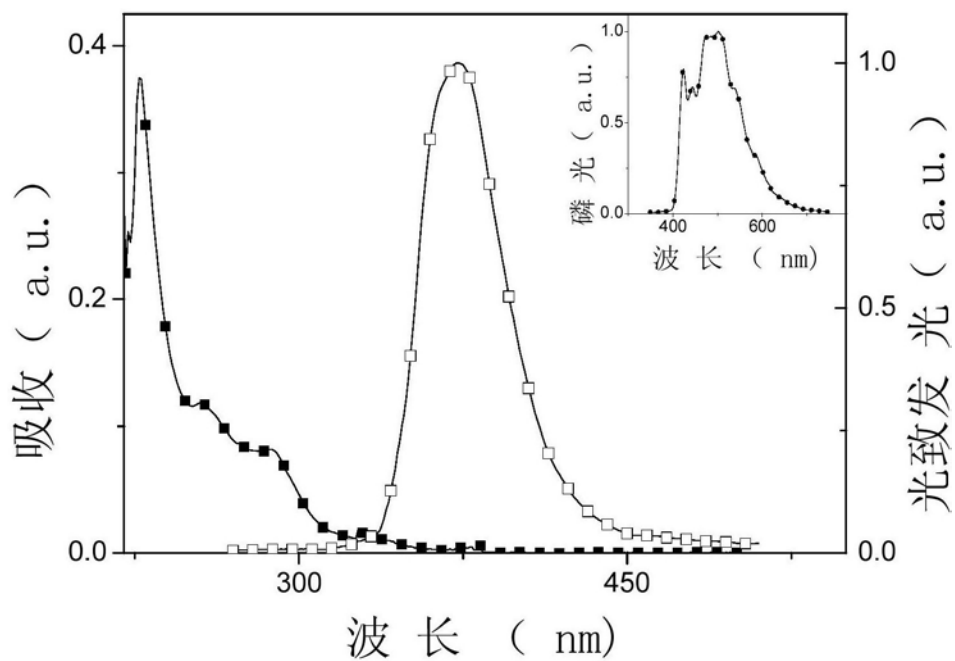


图9

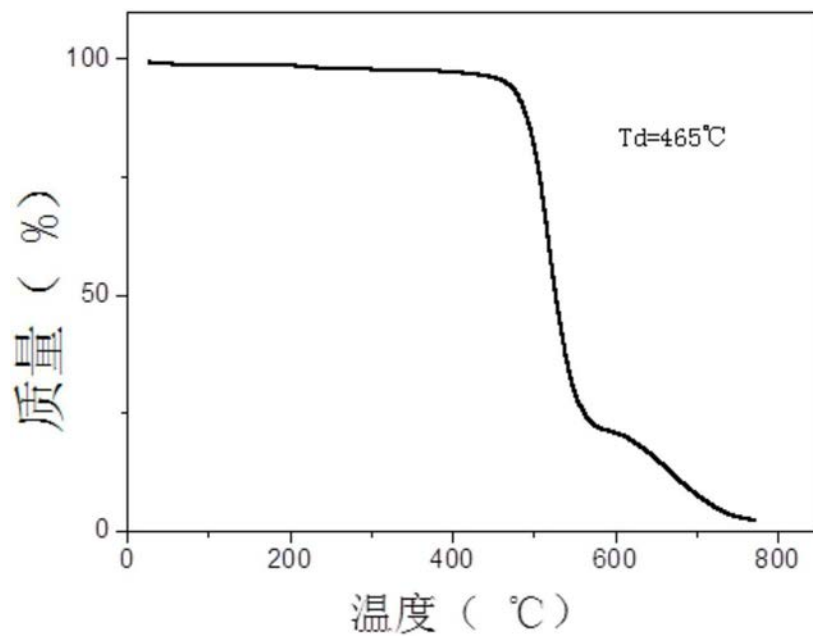


图10

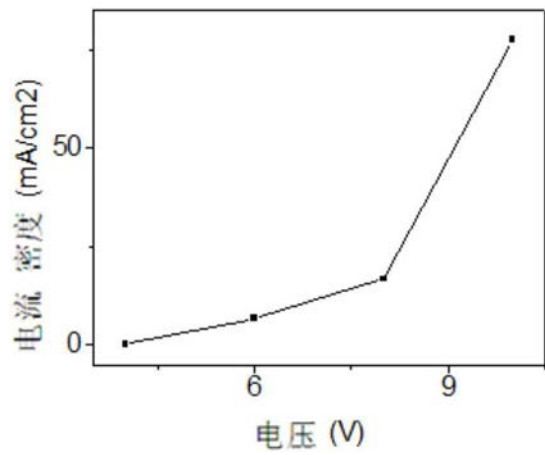


图11

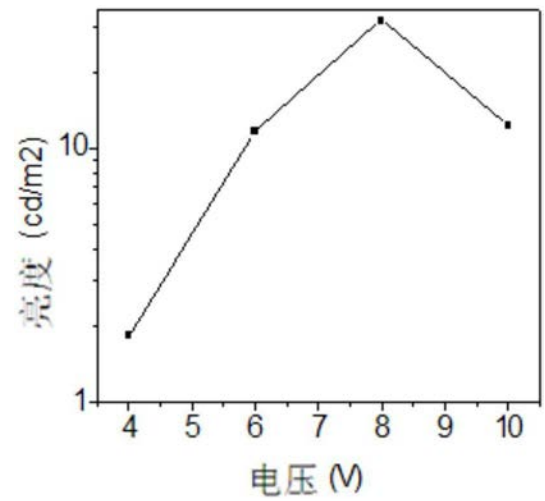


图12

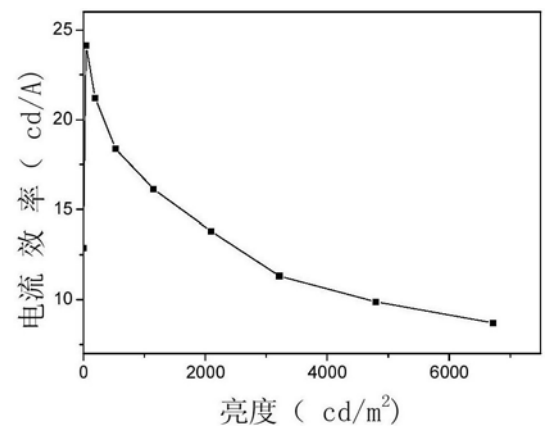


图13

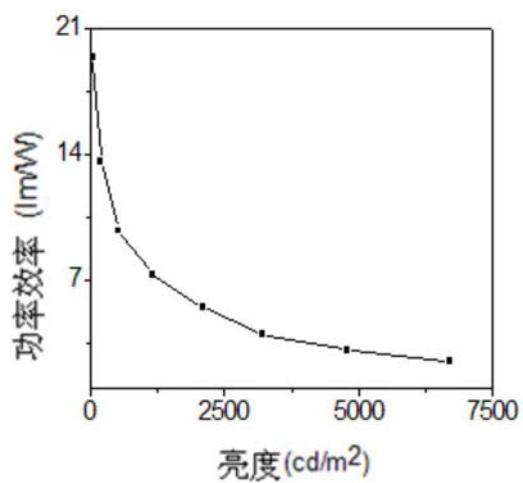


图14

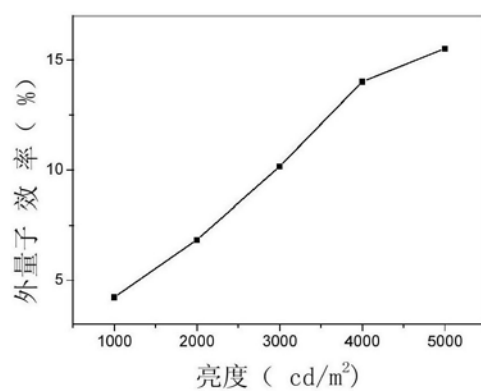


图15

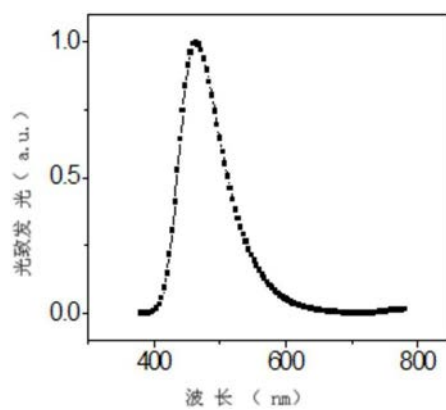


图16

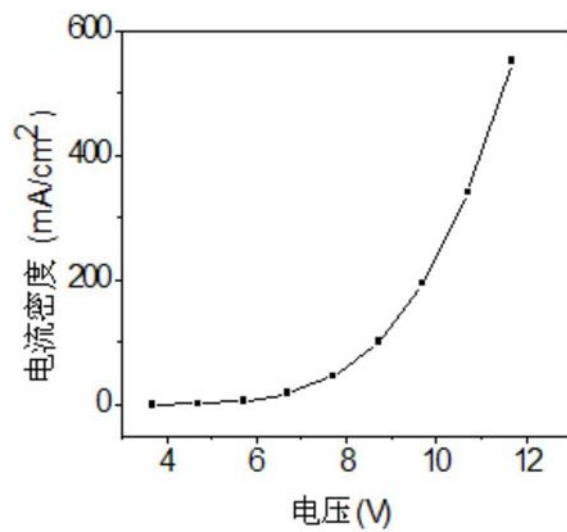


图17

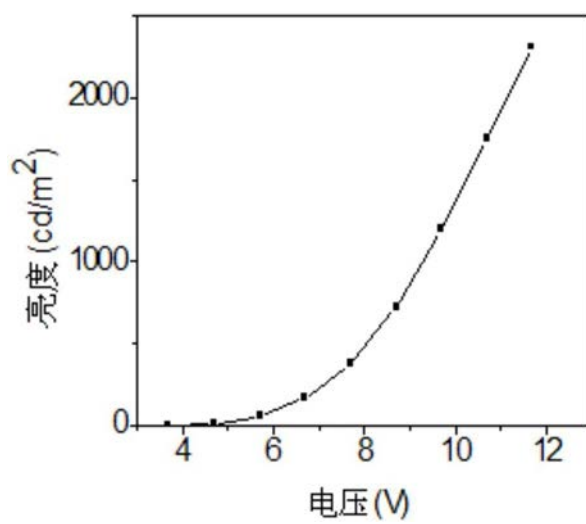


图18

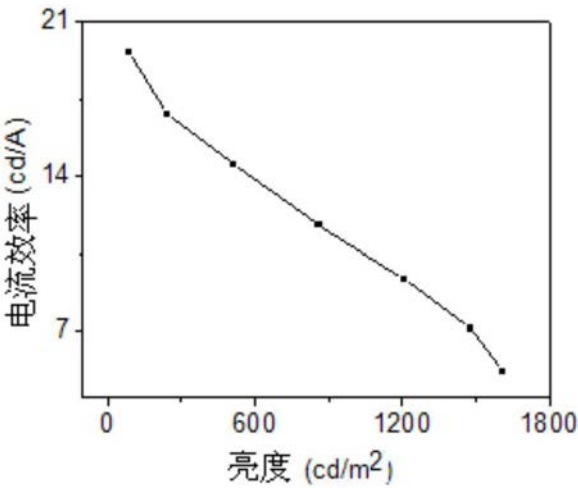


图19

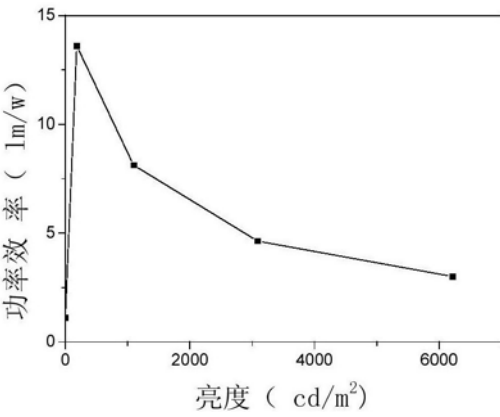


图20

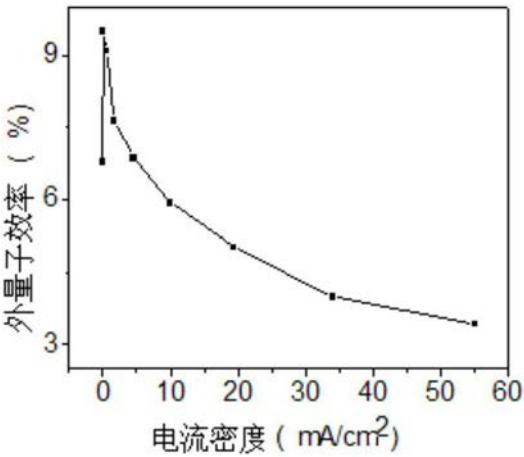


图21

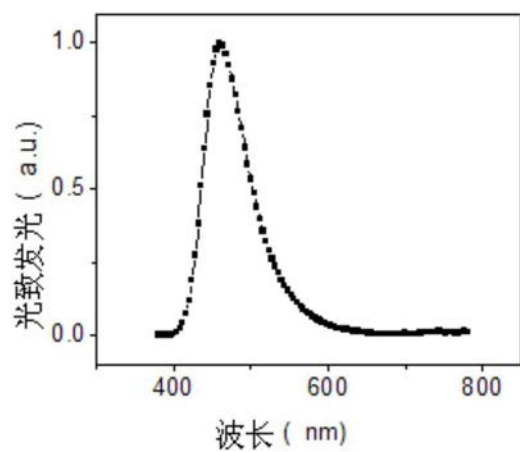


图22

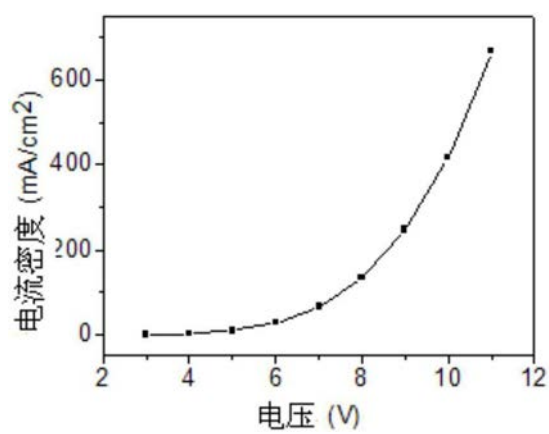


图23

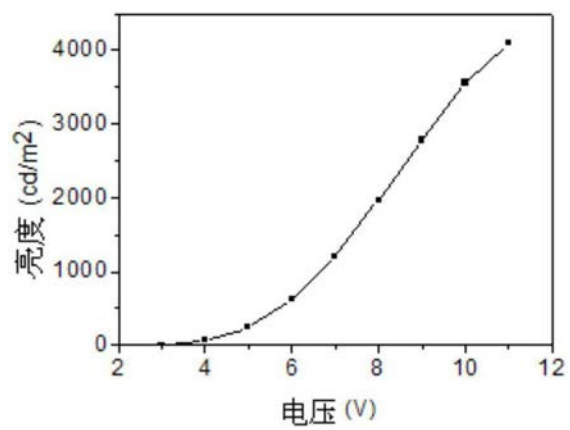


图24

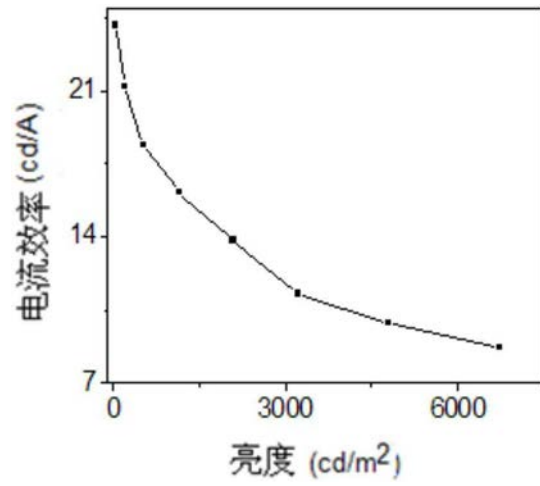


图25

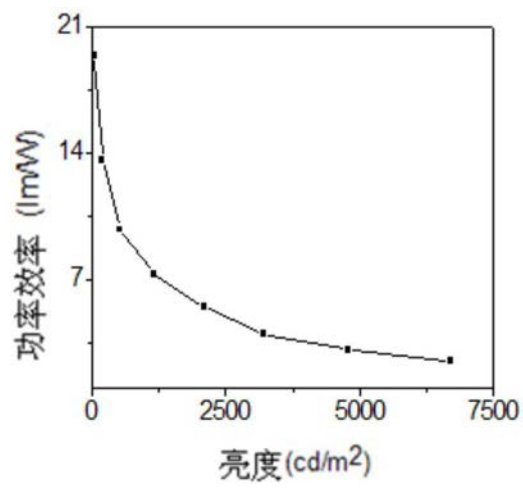


图26

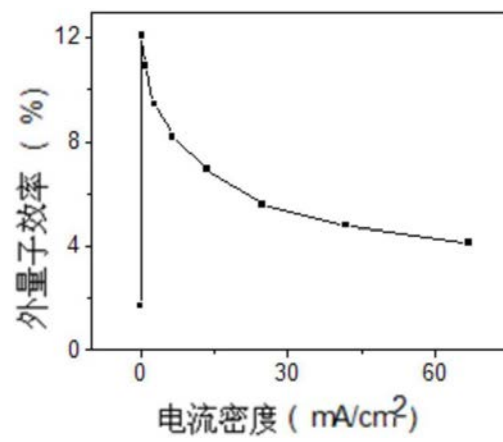


图27

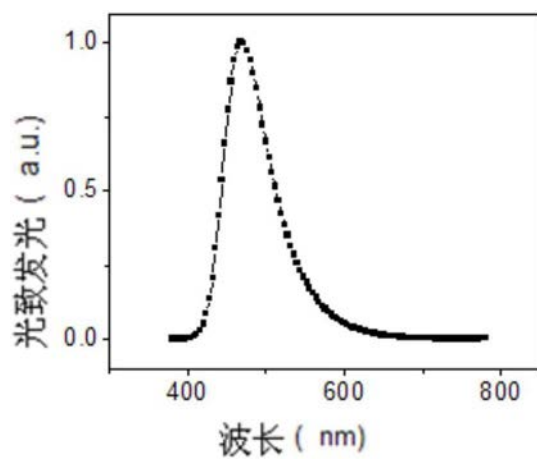


图28

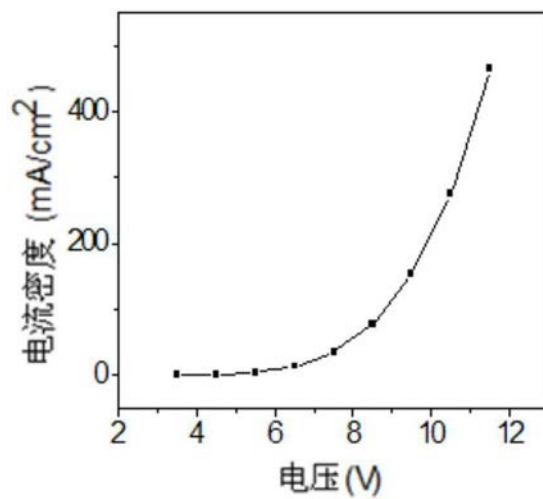


图29

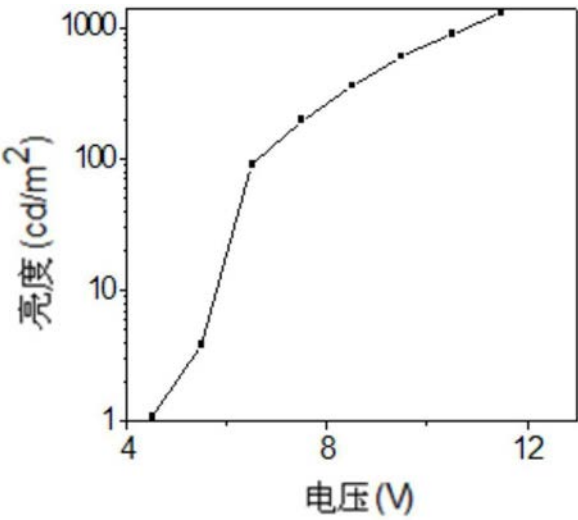


图30

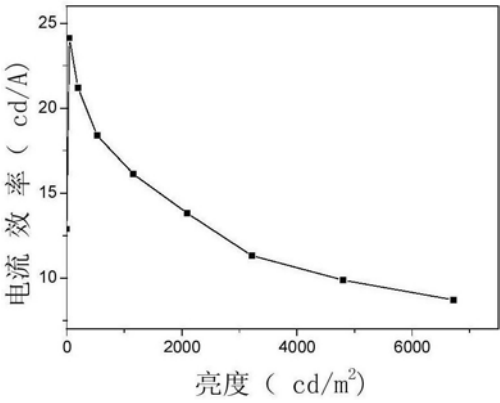


图31

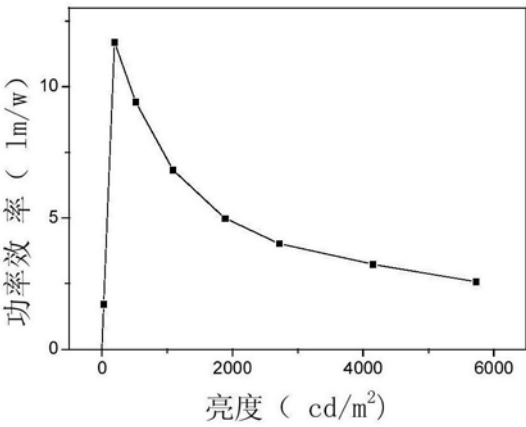


图32

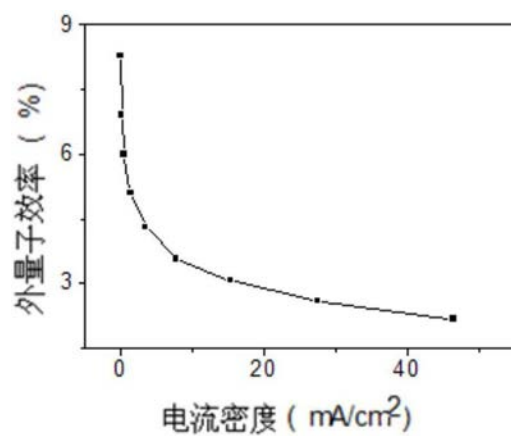


图33

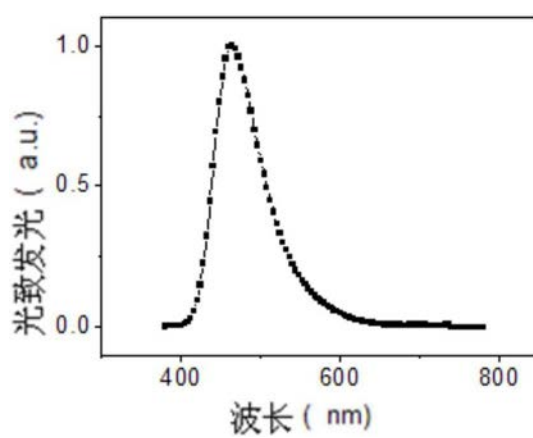


图34

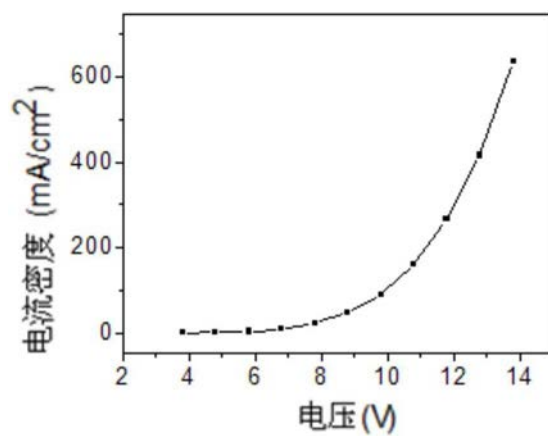


图35

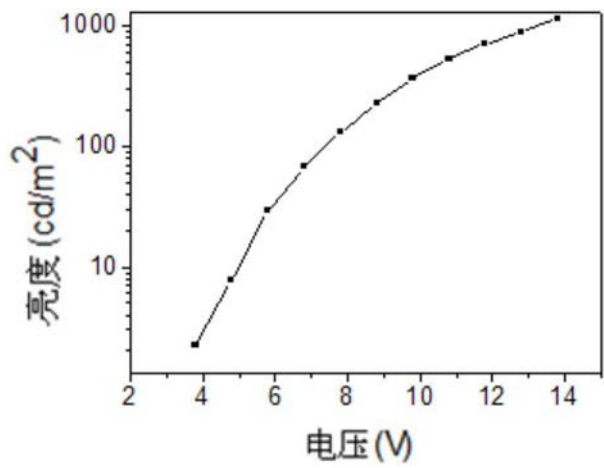


图36

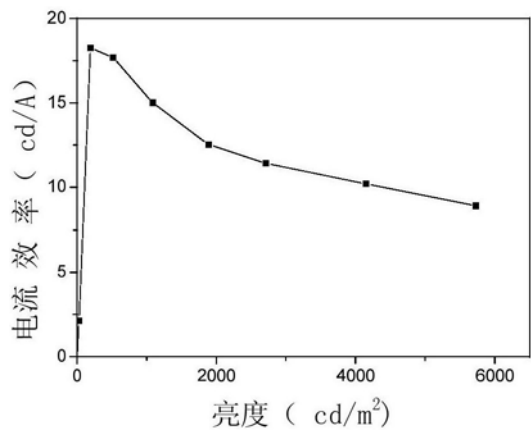


图37

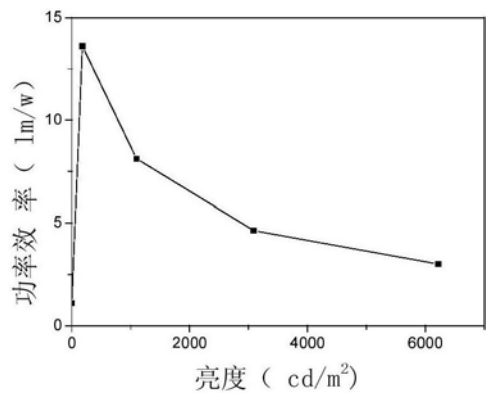


图38

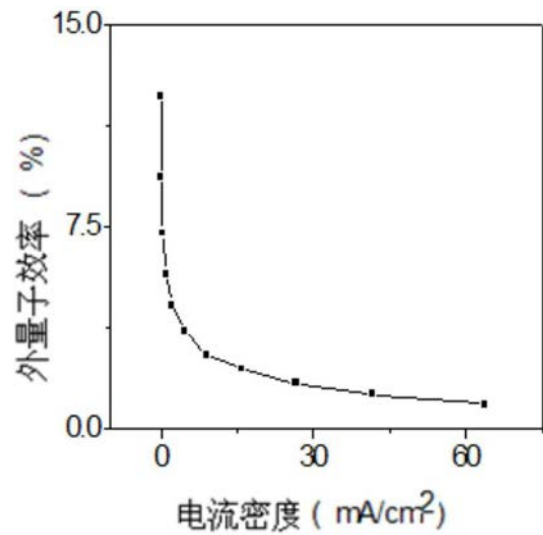


图39

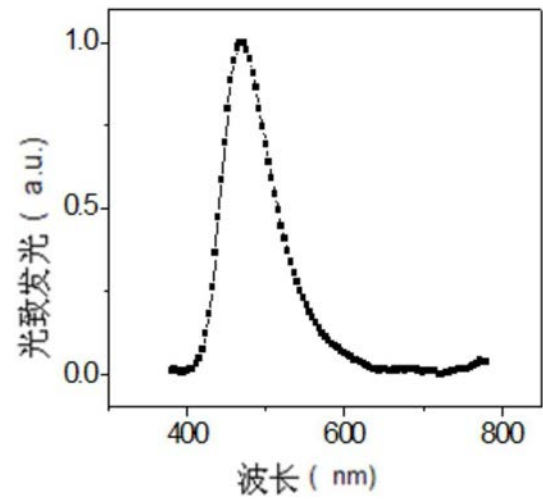


图40

专利名称(译)	基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用		
公开(公告)号	CN106711352B	公开(公告)日	2018-06-12
申请号	CN201710068313.4	申请日	2017-02-08
[标]申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	黑龙江大学		
[标]发明人	许辉 张静 韩春苗		
发明人	许辉 张静 韩春苗		
IPC分类号	H01L51/54 C07F9/6553 C09K11/06		
CPC分类号	C07F9/655354 C09K11/06 C09K2211/1092 H01L51/0074		
代理人(译)	何强		
审查员(译)	苏治平		
其他公开文献	CN106711352A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

基于二苯并噻吩基团的双极热激发延迟荧光芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用，它涉及一类芳香磷氧主体材料、合成方法及其应用。本发明是为了解决热激发延迟荧光染料存在严重的三线态-三线态以及三线态-单线态湮灭和浓度淬灭效应，严重的降低了电致发光器件的各方面性能的技术问题。该材料通过在二苯并噻吩的2、4、6、8位置上分别引入2~4个二苯基磷氧基团构成，方法：将溴代二苯基磷氧基二苯并噻吩、二苯基磷、无水乙酸钠、醋酸钨和DMF混合，倒入冰水中，萃取，得到有机层并氧化，萃取、干燥，纯化，即得。本发明材料通过主体材料的双极性来平衡载流子注入传输，抑制猝灭效应。本发明材料作为发光层的主体或激子阻挡层用于制备电致发光器件。

