



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107833981 A

(43)申请公布日 2018.03.23

(21)申请号 201710953388.0

(22)申请日 2017.10.13

(71)申请人 瑞声科技(新加坡)有限公司

地址 新加坡宏茂桥65街10号通聚科技大楼
1楼8号

(72)发明人 谢再锋

(74)专利代理机构 广东广和律师事务所 44298

代理人 陈巍巍

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

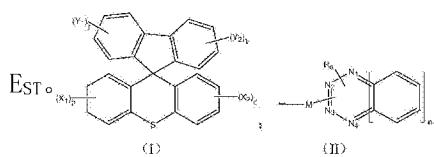
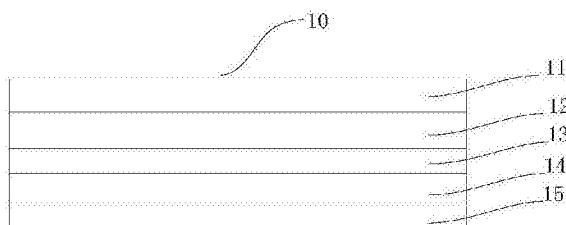
权利要求书9页 说明书21页 附图4页

(54)发明名称

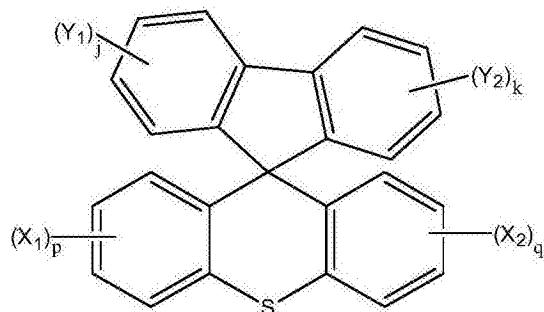
一种螺芴-噻吨化合物及其发光器件

(57)摘要

本发明涉及有机发光材料技术领域,具体涉及一种螺芴-噻吨化合物及其发光器件。本发明的螺芴-噻吨化合物选自如通式I所示的化合物, Y_1 、 Y_2 各自独立的表示氢、吸电子基团或供电子基团; X_1 、 X_2 中至少有一个取代基为通式II所示的取代基。本发明化合物中螺芴结构与噻吨结构构成90°左右的二面角,保证了游离在螺芴的HOMO与游离在噻吨单元上的取代基以及部分游离在噻吨单元上的LUMO有效分离,获得理想的 Δ

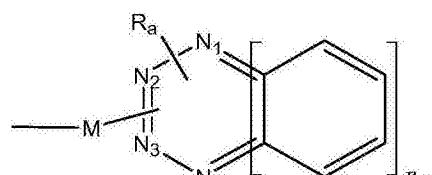


1. 一种螺芴-噻吨化合物, 其特征在于, 所述螺芴-噻吨化合物选自如通式I所示的化合物:



(I)

其中, Y_1 、 Y_2 各自独立的表示氢、吸电子基团或供电子基团;
 X_1 、 X_2 中至少有一个取代基为通式II所示的取代基:



(II)

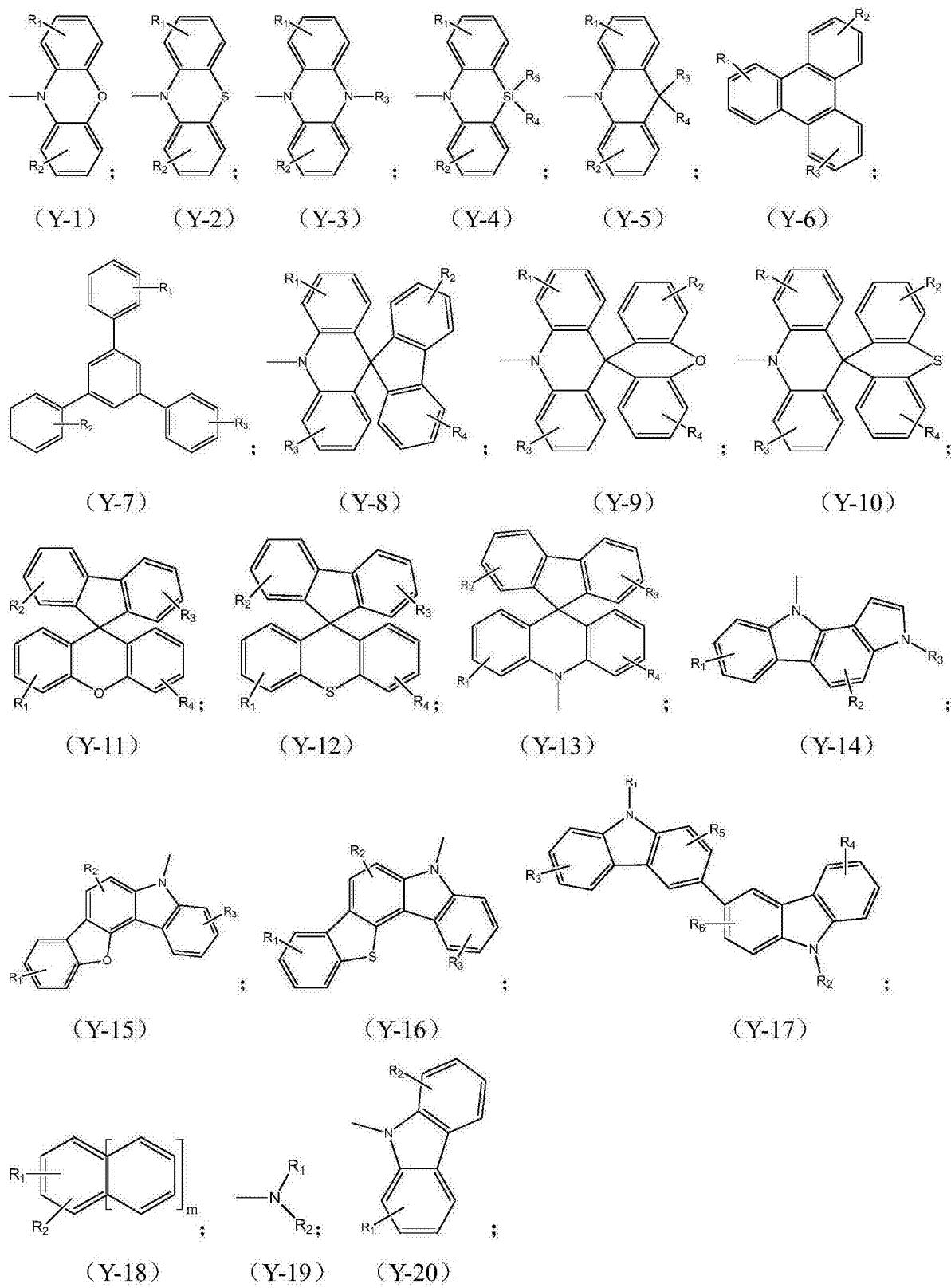
M 表示 $-S-$ 、 $-P-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S(=S)-$ 、 $-S(=S)(=S)-$ 、 $-PO-$ 、 $-PO_2-$ 、 $-P(=S)-$ 、 $-P(=S)(=S)-$ 、 $-C(=O)-$;

N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 各自独立的表示碳原子或氮原子;

R_a 选自氢、卤素、 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基、羟基取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基或 $C_6 \sim C_{48}$ 烷芳基;

j 、 k 、 n 各自独立的为 $0 \sim 4$ 的整数, p 、 q 各自独立的为 $1 \sim 4$ 的整数。

2. 根据权利要求1所述的螺芴-噻吨化合物, 其特征在于, 所述供电子基团选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的二联苯基或以下结构式表示的取代基:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立的选自氢原子、氨基、卤素、取代或未取代的C₁~C₁₂烷基、取代或未取代的C₁~C₁₂烷氧基、取代或未取代的C₆~C₁₂芳基、取代或未取代的C₆~C₁₂芳氧基;

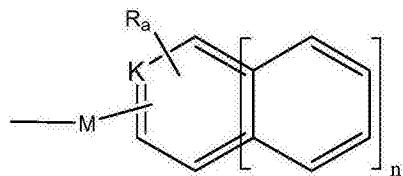
取代基为卤素原子、C₁~C₁₂的烷基、卤素原子取代的C₁~C₁₂的烷基、卤素原子取代的C₁~C₁₂的烷氧基；

m为0~4的整数；

所述式Y-6、所述式Y-7、所述式Y-11、所述式Y-12、所述式Y-17和所述式Y-18所示的基团中苯环上的任意氢原子被取代而形成取代基。

3. 根据权利要求1所述的螺芴-噻吨化合物，其特征在于，所述吸电子基团选自通式II所示的取代基。

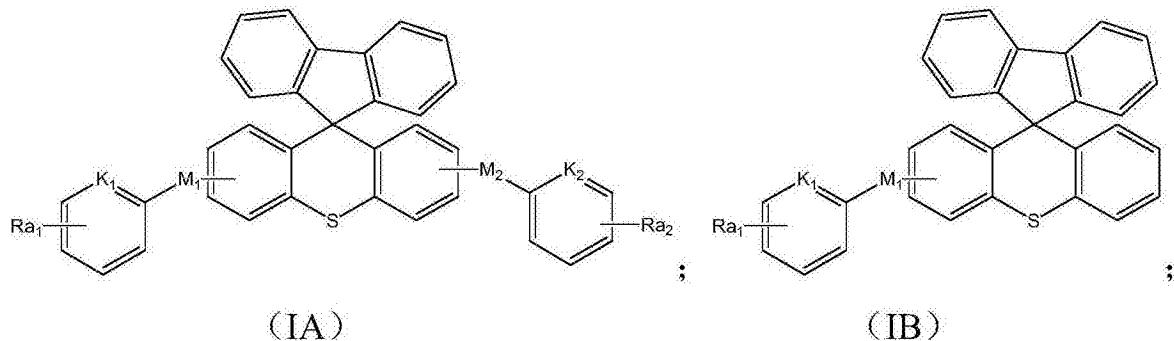
4. 根据权利要求1所述的螺芴-噻吨化合物，其特征在于，在式I中，X₁选自氢或通式IIa所示的取代基，X₂选自通式IIa所示的取代基；



(IIa)

K表示碳原子或氮原子。

5. 根据权利要求1所述的螺芴-噻吨化合物，其特征在于，所述螺芴-噻吨化合物选自如通式IA或通式IB所示的化合物：



(IA)

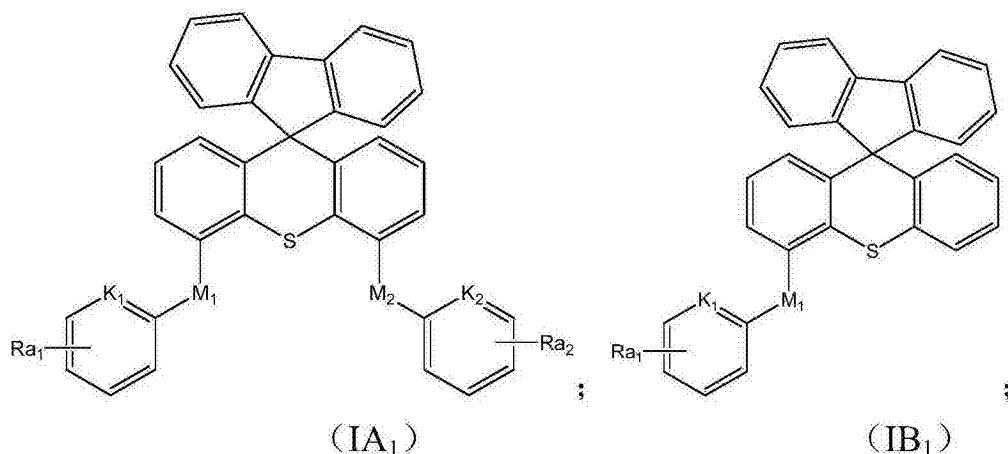
(IB)

其中，M₁、M₂各自独立的表示-SO⁻、-SO₂⁻、-PO⁻；

Ra₁、Ra₂各自独立的选自氢、卤素、C₁～C₁₂烷基、C₆～C₂₄芳基；

K₁、K₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

6. 根据权利要求5所述的螺芴-噻吨化合物，其特征在于，所述螺芴-噻吨化合物选自如通式IA₁或通式IB₁所示的化合物：

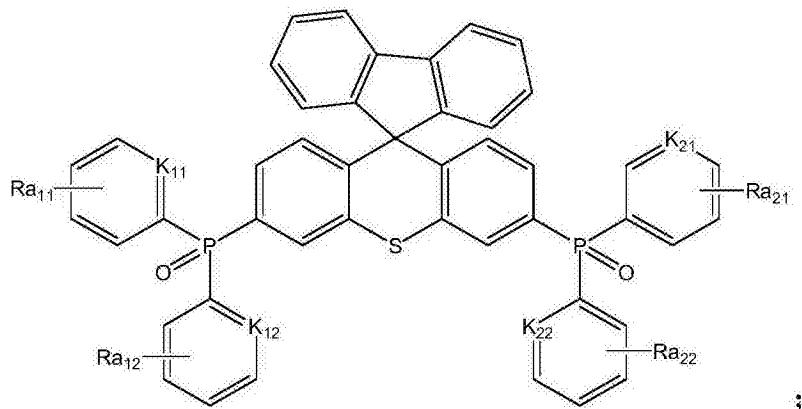
(IA₁)(IB₁)

其中，M₁、M₂各自独立的表示-SO⁻、-SO₂⁻；

Ra₁、Ra₂各自独立的选自氢、卤素；

K₁、K₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

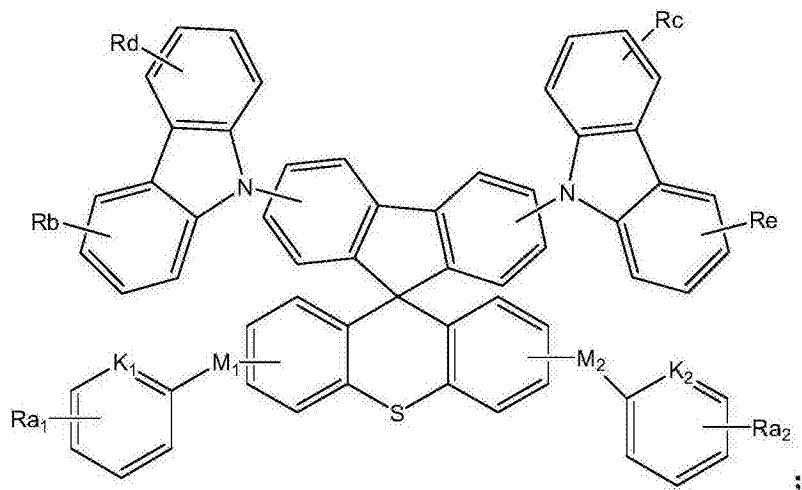
7. 根据权利要求5所述的螺芴-噻吨化合物,其特征在于,所述螺芴-噻吨化合物选自如通式IA₂所示的化合物:

(IA₂)

其中,R_{a11}、R_{a12}、R_{a21}、R_{a22}各自独立的选自氢、卤素;

K₁₁、K₁₂、K₂₁、K₂₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

8. 根据权利要求1所述的螺芴-噻吨化合物,其特征在于,所述螺芴-噻吨化合物选自如通式IC所示的化合物:



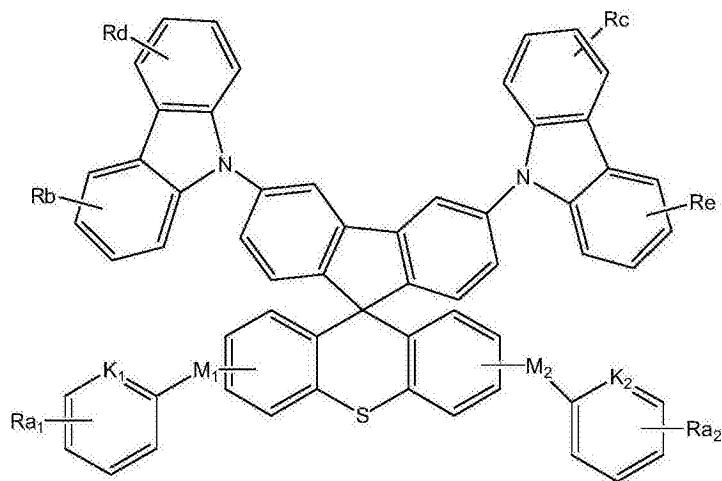
(IC)

其中,M₁、M₂各自独立的表示-SO-、-SO₂-;

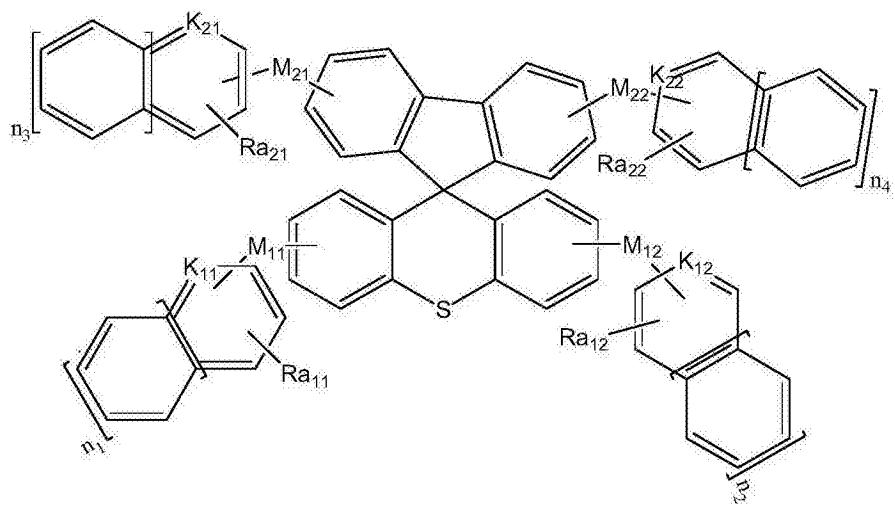
R_{a1}、R_{a2}、R_b、R_c、R_d、R_e各自独立的选自氢、卤素、C₁~C₁₂烷基、C₆~C₂₄芳基;

K₁、K₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

9. 根据权利要求8所述的螺芴-噻吨化合物,其特征在于,所述螺芴-噻吨化合物选自如通式IC₁所示的化合物:

(IC₁)

10. 根据权利要求1所述的螺芴-噻吨化合物,其特征在于,所述螺芴-噻吨化合物选自如通式ID所示的化合物:



(ID)

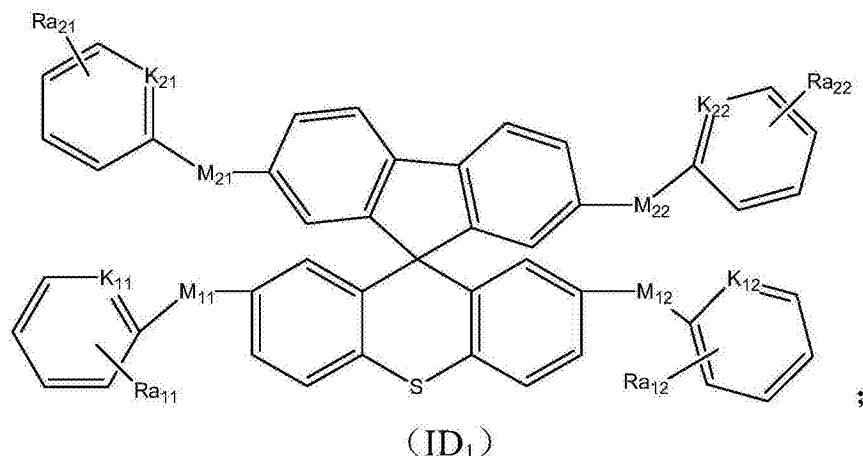
其中,M₁₁、M₁₂、M₂₁、M₂₂各自独立的表示-SO-、-SO₂-、-PO-;

Ra₁₁、Ra₁₂、Ra₂₁、Ra₂₂各自独立的选自氢、卤素、C₁~C₁₂烷基、C₆~C₂₄芳基;

K₁₁、K₁₂、K₂₁、K₂₂各自独立的表示碳原子或氮原子;

n₁、n₂、n₃、n₄各自独立的选自0~4的整数。

11. 根据权利要求10所述的螺芴-噻吨化合物,其特征在于,所述螺芴-噻吨化合物选自如通式ID₁所示的化合物:



其中, M₁₁、M₁₂、M₂₁、M₂₂各自独立的表示-SO-、-SO₂-;

Ra₁₁、Ra₁₂、Ra₂₁、Ra₂₂各自独立的选自氢、卤素、C₁~C₁₂烷基、C₆~C₂₄芳基;

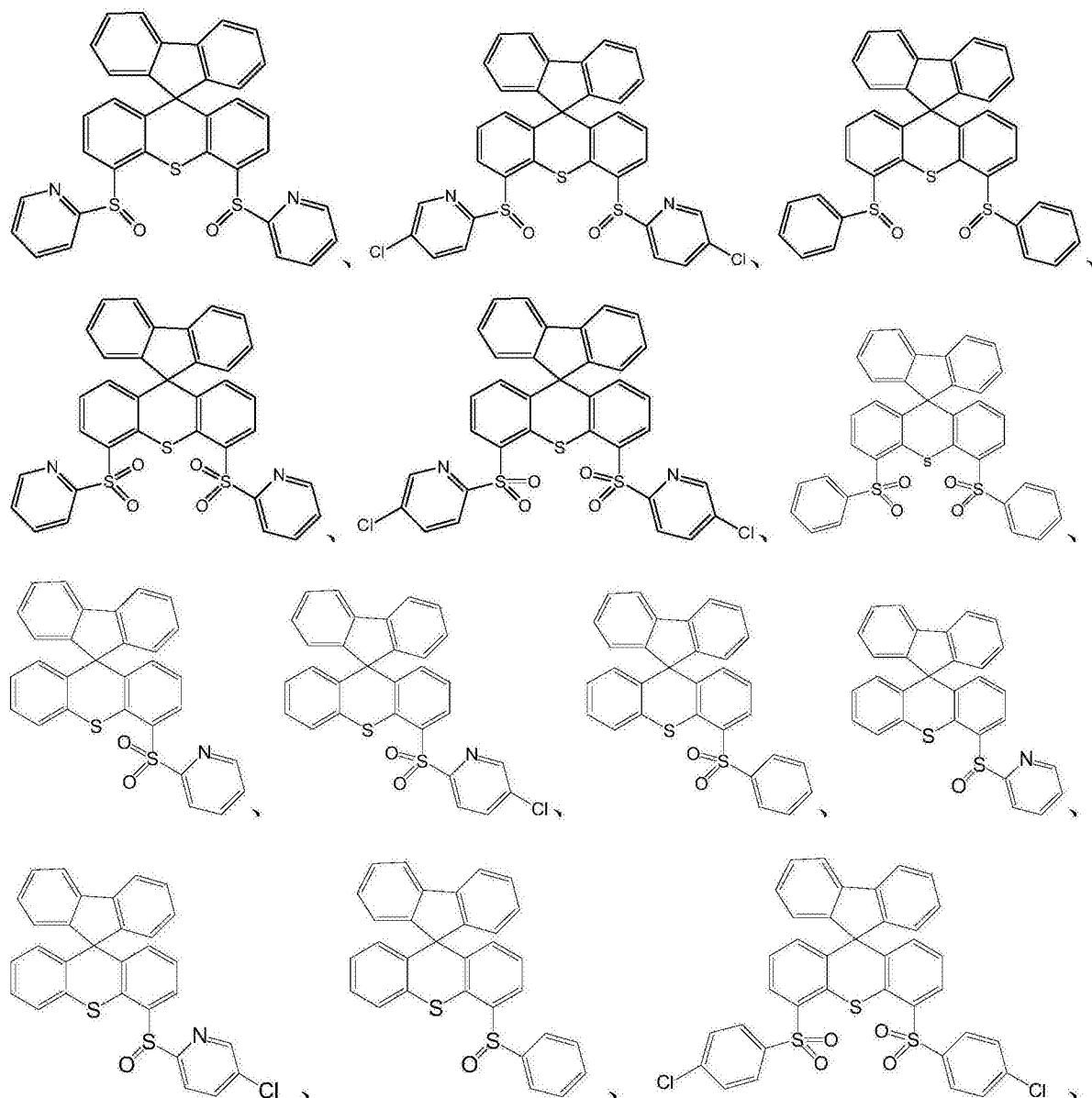
K₁₁、K₁₂、K₂₁、K₂₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

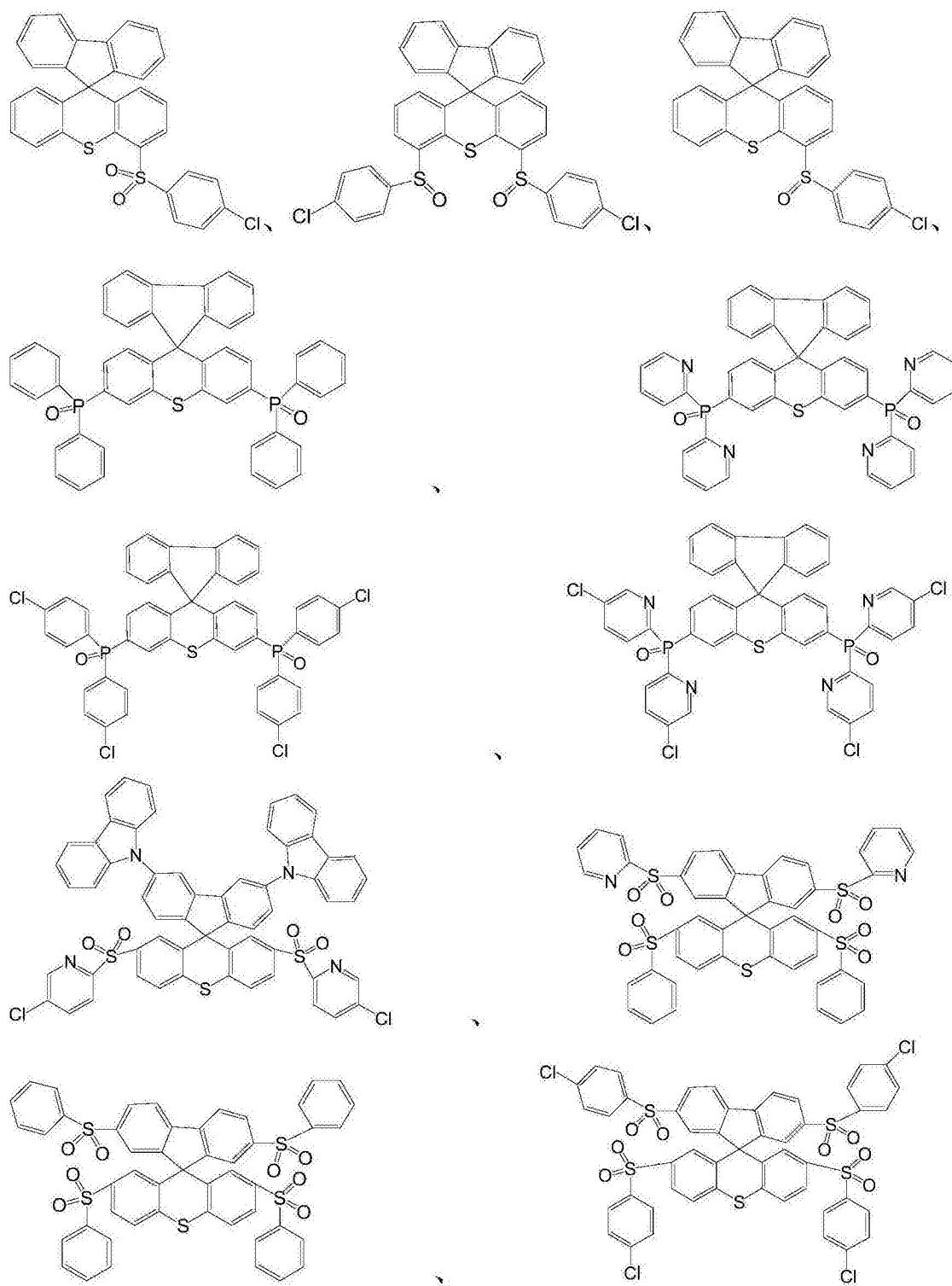
12. 根据权利要求5~11任一权利要求所述的螺芳-噻吨化合物,其特征在于,

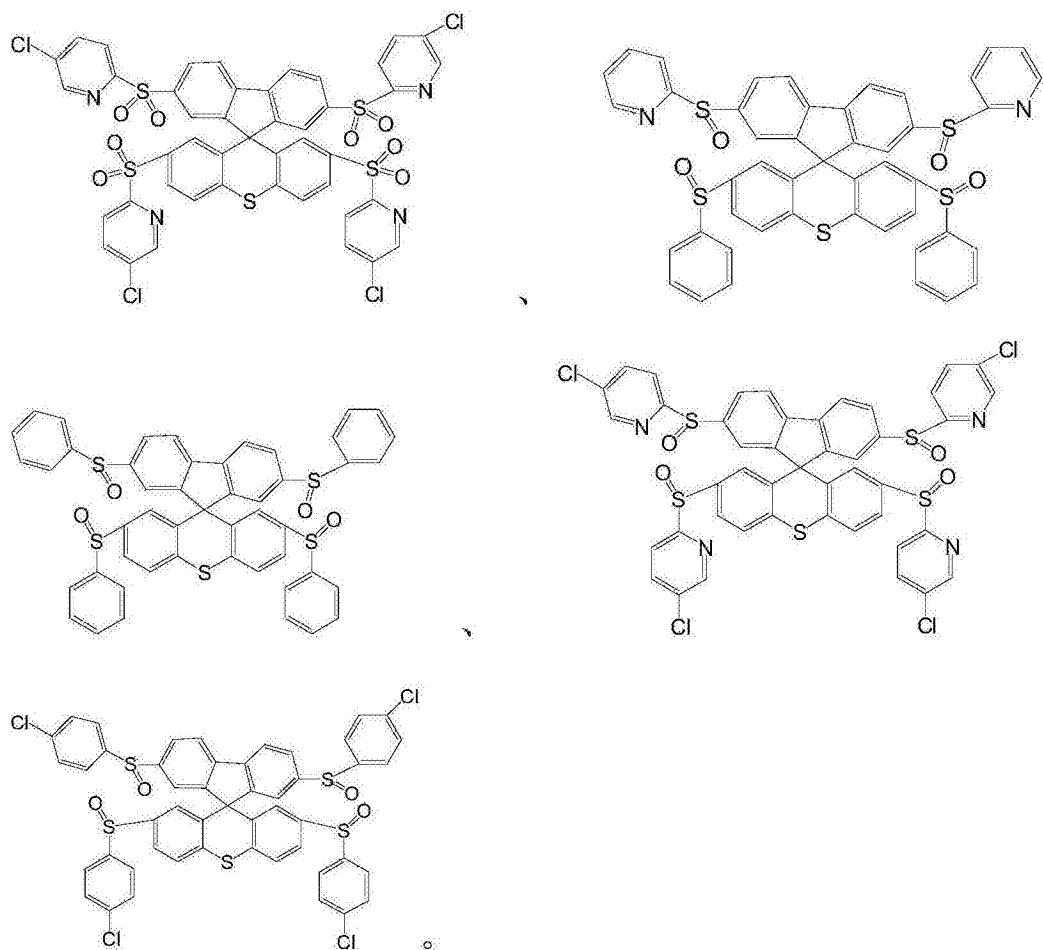
Ra₁、Ra₂、Ra₁₁、Ra₁₂、Ra₂₁、Ra₂₂各自独立的选自氢原子、氘原子或卤素;

R_b、R_c、R_d、R_e各自独立的选自氢原子、氘原子、卤素、烷基、芳基、杂芳基、氘代烷基、氘代芳基或氘代杂芳基。

13. 根据权利要求1所述的螺芳-噻吨化合物,其特征在于,所述螺芳-噻吨化合物选自以下结构式所示的化合物:







14. 一种发光器件，其特征在于，所述发光器件包括阳极、阴极及设置于所述阳极和所述阴极之间的至少一个有机层，所述有机层包括权利要求1至13任一项所述的螺芴-噻吨化合物。

一种螺芴-噻吨化合物及其发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料技术领域,具体涉及一种螺芴-噻吨化合物及其发光器件。

背景技术

[0002] 根据电致发光机制,OLED材料分为荧光OLED材料和磷光OLED。现有OLED技术材料,磷光发光材料由于含有重金属效应,理论上可以达到100%的量子发光效率,尤其在红光和绿光磷光材料方面已经取得了长足的发展。但由于磷光材料的三线态激子在高浓度下容易发生猝灭,因此,为提高性能,需要保持一定的主体客体掺杂比例。

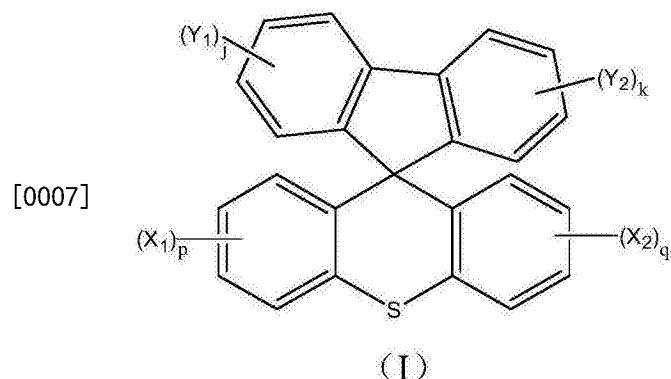
[0003] 荧光OLED材料是一种纯粹的有机材料,不含有重金属,因此,理论上只能达到25%的内部量子效率,造成理论上荧光的外部量子效率最高5%的上限。目前红光和绿光OLED材料已经取得了长足的发展,荧光蓝OLED材料在性能上尚未能跟其它红绿光材料进行媲美。

[0004] 近期,热激活延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence,TADF)材料得到广泛关注,这种材料由于HOMO-LUMO轨道分离,使得三线态激子可以通过热的方式跳跃到单线态轨道上,因而可以获得接近100%的内部量子效率。

[0005] 但目前蓝光TADF材料依然是目前的一个难点,这是由于要获得色纯度高的荧光蓝,至少要求有机材料的三线态达到2.6ev以上,并保持较高性能。最为经典的就是日本九州大学开发的2CzPN,其EL电致发光光谱为480nm,是一种天蓝光材料,外部量子效率10%,还不够满足显示应用。目前,如果要获得深蓝光TADF材料,需要重新进行分子设计。

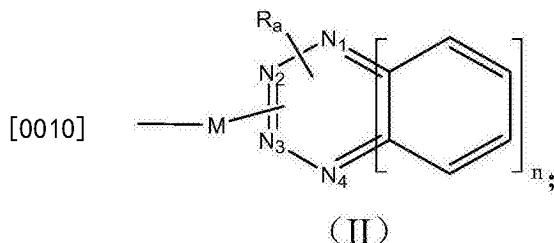
发明内容

[0006] 鉴于此,本发明的第一方面提供一种作为荧光蓝材料的螺芴-噻吨化合物,选自如通式I所示的化合物:



[0008] 其中,Y₁、Y₂各自独立的表示氢、吸电子基团或供电子基团;

[0009] X₁、X₂中至少有一个取代基为通式II所示的取代基:



[0011] M表示-S-、-P-、-SO-、-SO₂-、-S(=S)-、-S(=S)(=S)-、-PO-、-PO₂-、-P(=S)-、-P(=S)(=S)-、-C(=O)-；

[0012] N₁、N₂、N₃、N₄各自独立的表示碳原子或氮原子；

[0013] R_a选自氢、卤素、C₁~C₃₀烷基、羟基取代的C₁~C₃₀烷基或C₆~C₄₈烷芳基；

[0014] j、k、n各自独立的为0~4的整数，p、q各自独立的为1~4的整数。

[0015] 本发明第二方面提出一种发光器件，包括阳极、阴极及设置于所述阳极和所述阴极之间的至少一个有机层，所述有机层包括本发明所述的螺芴-噻吨化合物。

[0016] 本发明的技术方案至少具有以下有益的效果：

[0017] 本发明提出一种基于螺芴-噻吨结构的热激活延迟荧光材料，螺芴结构与噻吨结构构成90°左右的二面角，保证了游离在螺芴的HOMO与游离在噻吨单元上的取代基以及部分游离在噻吨单元上的LUMO有效分离，同时连接噻吨基团以及芳环(或杂环)的M基团的键可形成90°左右的空间角，进一步分散了LUMO轨道，从而使HOMO-LUMO轨道分离彻底，ΔE_{ST}接近0eV。

附图说明

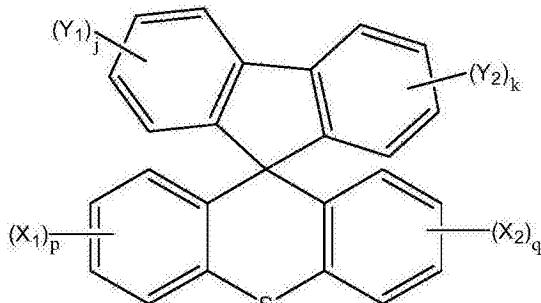
[0018] 图1为本发明发光器件的结构示意图；
 [0019] 图2为FTXT-DPYS0cI2的核磁共振碳谱；
 [0020] 图3为FTXT-DPYS0cI2的核磁共振氢谱；
 [0021] 图4为FTXT-DPhS0cI2的核磁共振碳谱；
 [0022] 图5为FTXT-DPhS0cI2的核磁共振氢谱；
 [0023] 图6为FTXT-DPhS02的核磁共振碳谱；
 [0024] 图7为FTXT-DPhS02的核磁共振氢谱；
 [0025] 图8为FTXT-4PyS0的核磁共振碳谱；
 [0026] 图9为FTXT-4PyS0的核磁共振氢谱；
 [0027] 图10为本发明实施例化合物的发光机制图。
 [0028] 其中：
 [0029] 10-发光器件；
 [0030] 11-阳极；
 [0031] 12-空穴传输层；
 [0032] 13-发光层；
 [0033] 14-电子传输层；
 [0034] 15-阴极。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。

[0036] 作为本发明的第一方面,本发明的第一方面提供一种作为荧光蓝材料的螺芴-噻吨化合物,选自如通式I所示的化合物:

[0037]

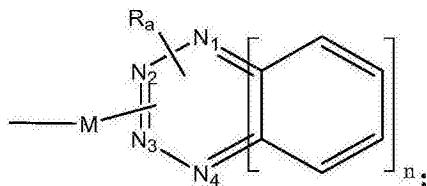


(I)

[0038] 其中,Y₁、Y₂各自独立的表示氢、吸电子基团或供电子基团;

[0039] X₁、X₂中至少有一个取代基为通式II所示的取代基:

[0040]



(II)

[0041] M表示-S-、-P-、-SO-、-SO₂-、-S(=S)-、-S(=S)(=S)-、-PO-、-PO₂-、-P(=S)-、-P(=S)(=S)-、-C(=O)-;

[0042] N₁、N₂、N₃、N₄各自独立的表示碳原子或氮原子;

[0043] R_a选自氢、卤素、C₁~C₃₀烷基、羟基取代的C₁~C₃₀烷基或C₆~C₄₈烷芳基;

[0044] j、k、n各自独立的为0~4的整数,p、q各自独立的为1~4的整数。

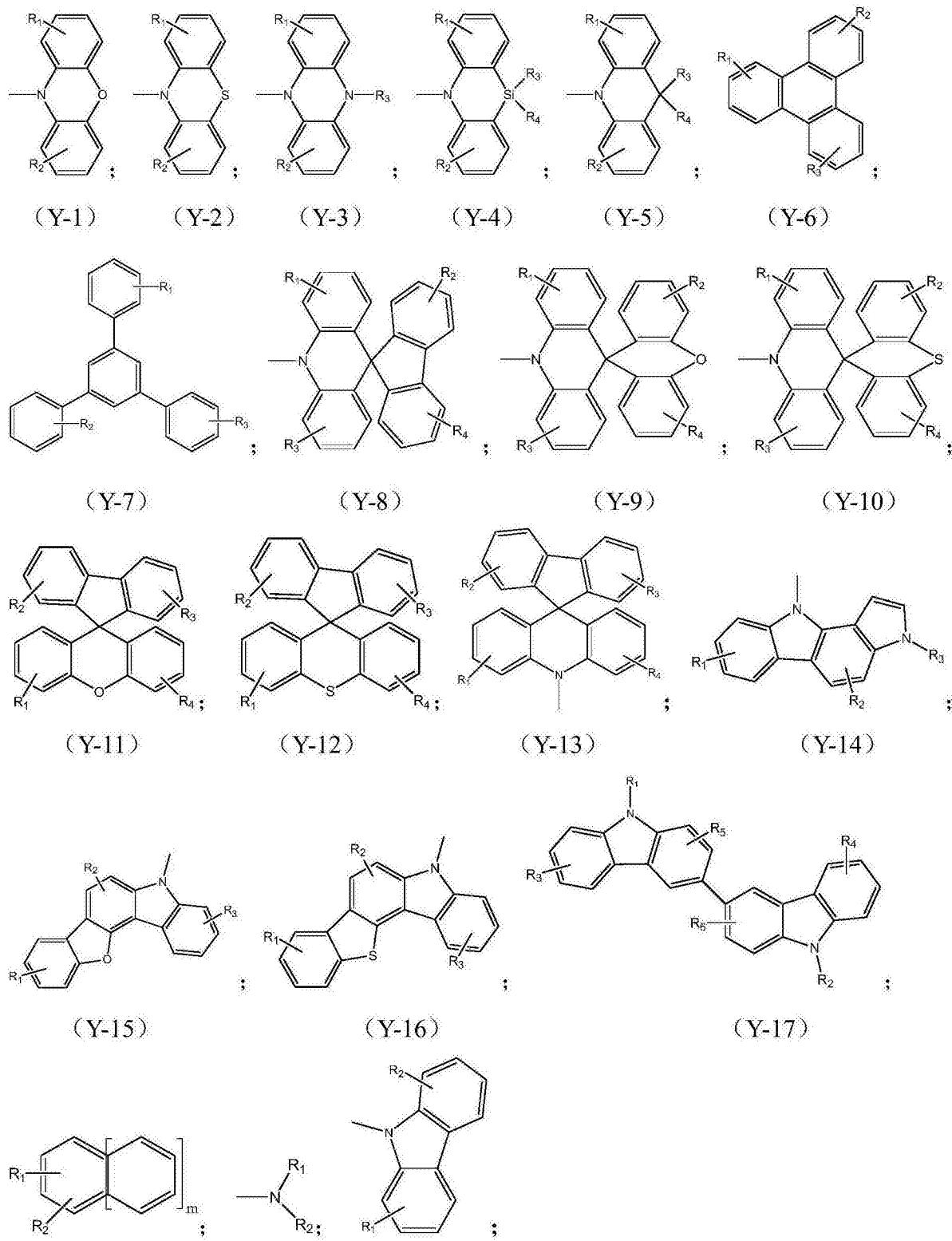
[0045] 本发明提出一种基于螺芴-噻吨结构的热激活延迟荧光材料,螺芴结构与噻吨结构构成90°左右的二面角,保证了游离在螺芴的HOMO与游离在噻吨单元上的取代基以及部分游离在噻吨单元上的LUMO有效分离,同时连接噻吨基团以及芳环(或杂环)的M基团的键可形成90°左右的空间角,进一步分散了LUMO轨道,从而使HOMO-LUMO轨道分离彻底,ΔE_{ST}接近0eV。

[0046] 本发明的螺芴-噻吨化合物,具有很高的三线态能级,同时其HOMO-LUMO分离彻底,并且具有较好的荧光发光效率,从而获得深蓝光光谱。

[0047] 当M为砜基或亚砜基时,苯基砜或苯基亚砜等类似的取代基的合成产率较高,从而提高了本发明化合物的市场前景。

[0048] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进,供电子基团(又称为给电子基团或推电子基团)选自取代或未取代的C₁~C₃₀烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的二联苯基或以下结构式表示的取代基:

[0049]



[0050] (Y-18)

(Y-19) (Y-20)

[0051] 其中, R₁、R₂、R₃、R₄各自独立的选自氢原子、氨基、卤素、取代或未取代的C₁～C₁₂烷基、取代或未取代的C₁～C₁₂烷氧基、取代或未取代的C₆～C₁₂芳基、取代或未取代的C₆～C₁₂芳氧基;

[0052] 取代基为卤素原子、C₁～C₁₂的烷基、卤素原子取代的C₁～C₁₂的烷基、卤素原子取代

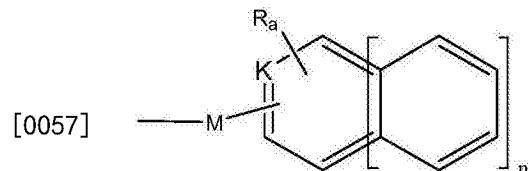
的C₁~C₁₂的烷氨基；

[0053] m为0~4的整数；

[0054] 式Y-6、式Y-7、式Y-11、式Y-12、式Y-17和式Y-18所示的基团中苯环上的任意氢原子可被取代而形成取代基。

[0055] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进，吸电子基团选自通式II所示的取代基。

[0056] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进，在式I中，X₁选自氢或通式IIa所示的取代基，X₂选自式通IIa所示的取代基；



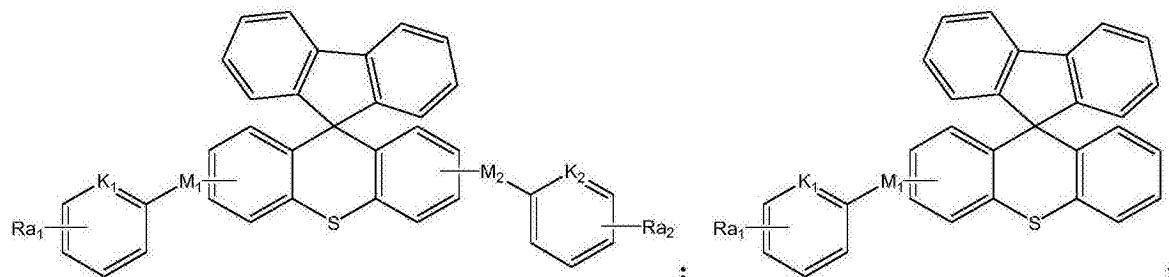
(IIa)

[0058] K表示碳原子或氮原子。

[0059] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进，在式IIa中，M表示-SO-、-SO₂-、-PO-。

[0060] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进，当Y₁、Y₂为氢时，螺芴-噻吨化合物选自如通式IA或通式IB所示的化合物：

[0061]



(IA)

(IB)

[0062] 其中，M₁、M₂各自独立的表示-SO-、-SO₂-、-PO-；

[0063] Ra₁、Ra₂各自独立的选自氢、卤素、C₁~C₁₂烷基、C₆~C₂₄芳基；

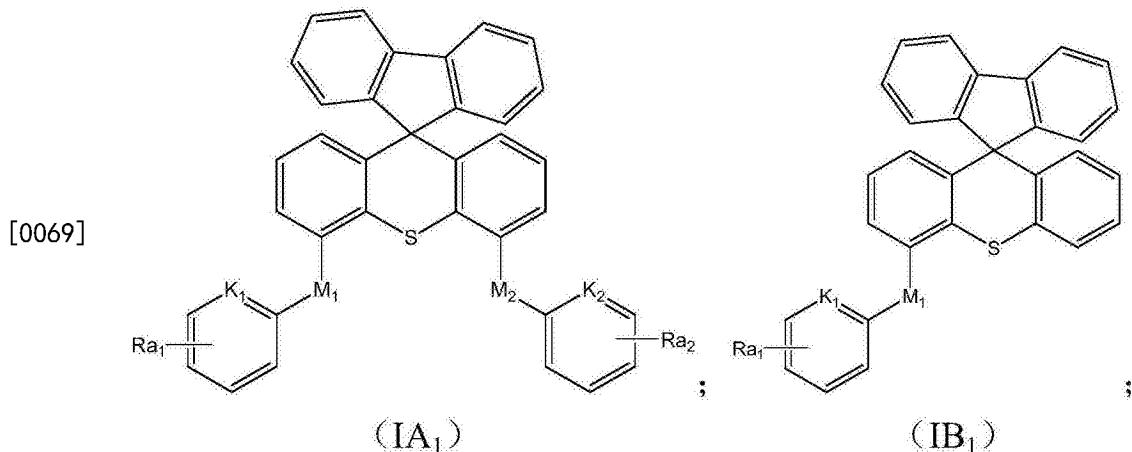
[0064] K₁、K₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

[0065] 进一步优选的，Ra₁、Ra₂各自独立的选自氢原子或卤素。

[0066] 更优选的，在IA中，M₁、M₂相同；Ra₁、Ra₂相同；K₁、K₂相同。

[0067] 当Y₁、Y₂为氢时，通式IA或通式IB所示的化合物中两个或一个特定的吸电子官能团位于噻吨分子的两侧或一侧，从而可将HOMO全部留在螺芴分子上，而LUMO独自偏向特定的吸电子基团，从而使HOMO-LUMO轨道分离。

[0068] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进，M₁、M₂各自独立的表示砜基、亚砜基时，选自如通式IA₁或通式IB₁所示的化合物：



[0070] 其中, M₁、M₂各自独立的表示-SO-、-SO₂-;

[0071] R_{a1}、R_{a2}各自独立的选自氢、卤素;

[0072] K₁、K₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

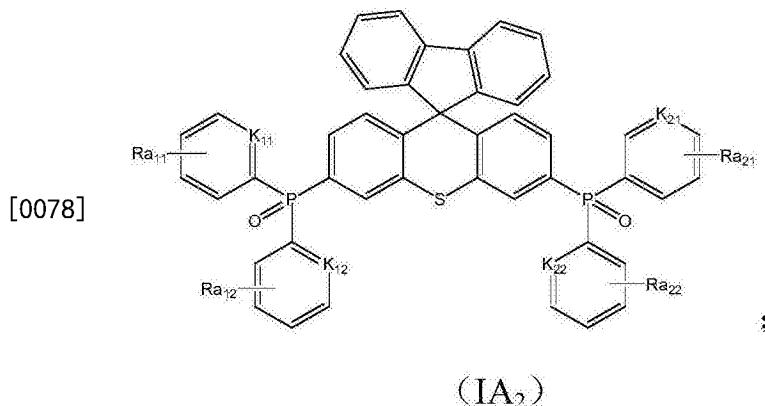
[0073] 优选的,在IA₁中,M₁、M₂相同;R_{a1}、R_{a2}相同;K₁、K₂相同。

[0074] 当M₁、M₂表示砜基时,连接苯基(或吡啶基)以及噻吨的砜键是一个110.5°的空间角,从而可进一步分散LUMO轨道。

[0075] 当M₁、M₂表示亚砜基时,连接苯基(或吡啶基)以及噻吨的亚砜键可也形成90°左右的空间角,从而可进一步分散LUMO轨道。

[0076] 当M为砜基或亚砜基时,苯基砜或苯基亚砜等类似的取代基的合成产率较高,从而提高了本发明化合物的市场前景。

[0077] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进,M₁、M₂表示-PO-时,选自如通式IA₂所示的化合物:



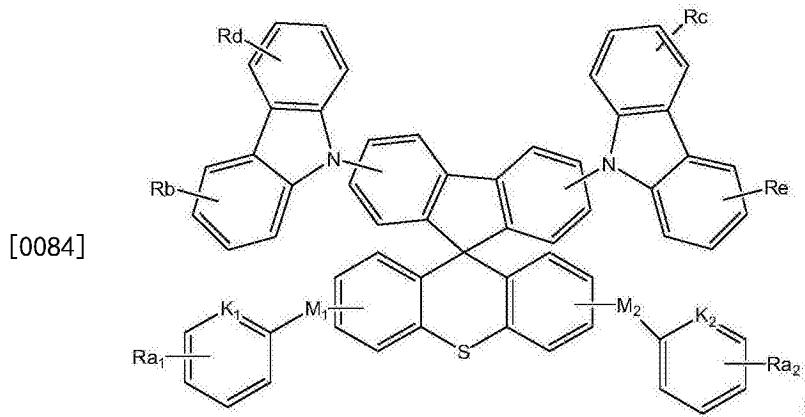
[0079] 其中,Ra₁₁、Ra₁₂、Ra₂₁、Ra₂₂各自独立的选自氢、卤素;

[0080] K₁₁、K₁₂、K₂₁、K₂₂各自独立的表示碳原子或氮原子。

[0081] 优选的,在IA₂中,M₁、M₂相同;Ra₁、Ra₂相同;K₁、K₂相同。

[0082] 当M₁、M₂表示-PO-时,连接苯基(或吡啶基)以及噻吨的键也可形成90°左右的空间角,从而可进一步分散LUMO轨道。

[0083] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进,当Y₁、Y₂为供电子基团时,选自如通式IC所示的化合物:



(IC)

[0085] 其中, M_1 、 M_2 各自独立的表示 $-SO^-$ 、 $-SO_2^-$;

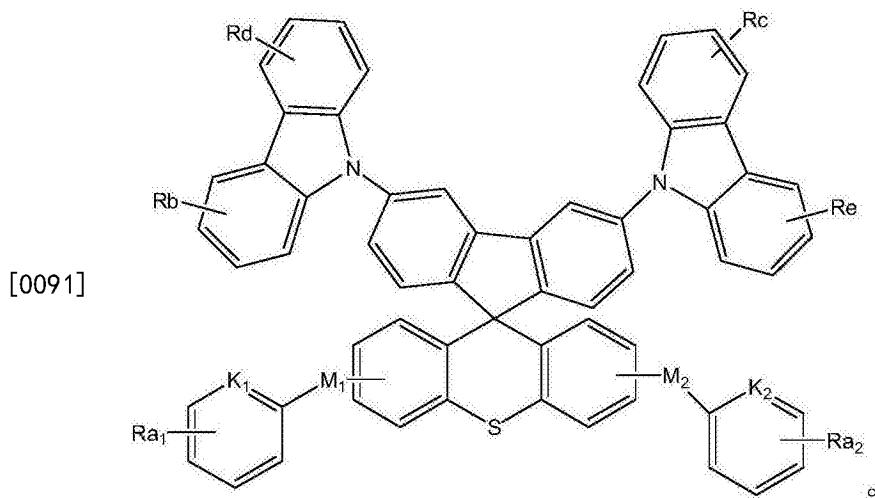
[0086] R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_b 、 R_d 、 R_e 各自独立的选自氢、卤素、C_{1~12}烷基、C_{6~24}芳基;

[0087] K_1 、 K_2 各自独立的表示碳原子或氮原子。

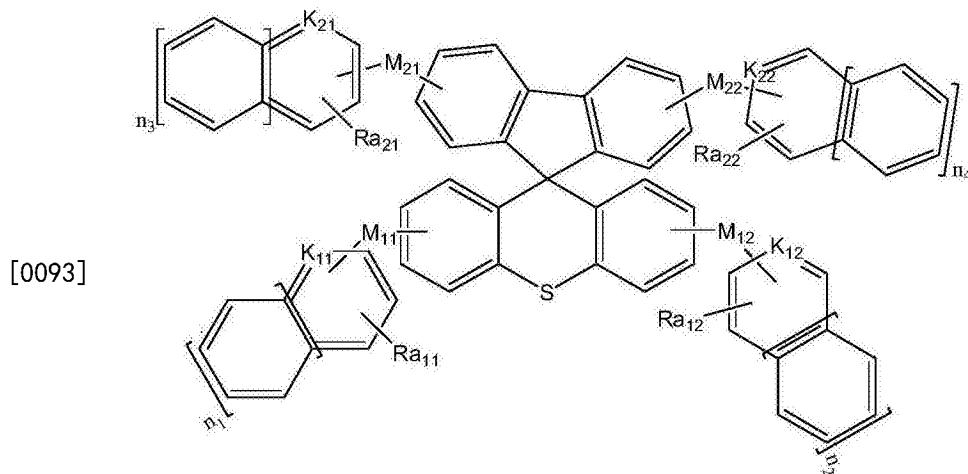
[0088] 优选的,在IC中, M_1 、 M_2 相同; R_{a1} 、 R_{a2} 相同; K_1 、 K_2 相同。

[0089] 在通式IC所示的化合物中,两个吸电子基团位于噻吨分子的两侧,在HOMO一侧连接有供电子基团,游离在螺芴上的HOMO电子云会进一步向新增的供电子单元游离,从而使HOMO分布区域更加广阔。

[0090] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进,通式IC所示的化合物进一步优选通式IC₁所示的化合物:

(IC₁)

[0092] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进,当Y₁、Y₂为吸电子基团时,选自如通式ID所示的化合物:



(ID)

[0094] 其中, M_{11} 、 M_{12} 、 M_{21} 、 M_{22} 各自独立的表示 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO-$;

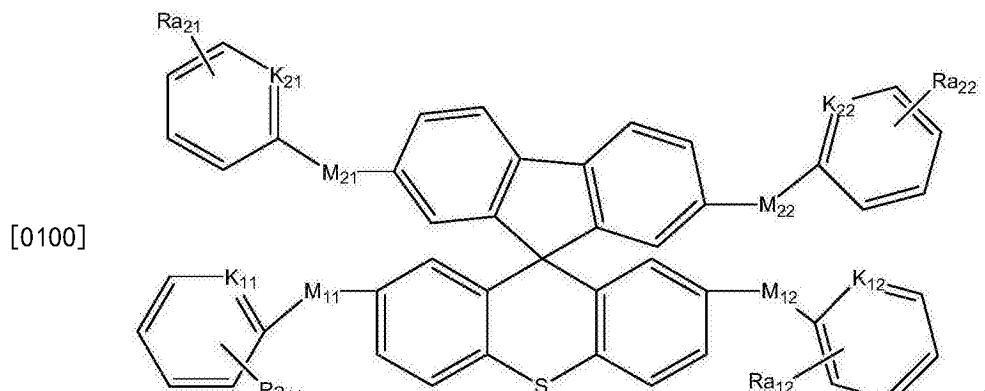
[0095] R_{a11} 、 R_{a12} 、 R_{a21} 、 R_{a22} 各自独立的选自氢、卤素、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_6 \sim C_{24}$ 芳基;

[0096] K_{11} 、 K_{12} 、 K_{21} 、 K_{22} 各自独立的表示碳原子或氮原子;

[0097] n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 各自独立的选自0~4的整数。

[0098] 在通式ID所示的化合物中, X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 均为吸电子取代基, 构成四个吸电子单元, 可将LUMO轨道成分分摊到四个部分, 并借助于吸电子单元与螺芴或噻吨分子之间大于100°的空间角进行分离。因此, LUMO轨道更加离域, 更加分散, 与HOMO轨道的重叠成分更少, 进一步降低 ΔE_{ST} 。

[0099] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进, 通式ID所示的化合物进一步优选通式ID₁所示的化合物:

(ID₁)

[0101] 其中, M_{11} 、 M_{12} 、 M_{21} 、 M_{22} 各自独立的表示 $-SO-$ 、 $-SO_2-$;

[0102] R_{a11} 、 R_{a12} 、 R_{a21} 、 R_{a22} 各自独立的选自氢、卤素、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_6 \sim C_{24}$ 芳基;

[0103] K_{11} 、 K_{12} 、 K_{21} 、 K_{22} 各自独立的表示碳原子或氮原子。

[0104] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进, R_a1 、 R_a2 、 R_{a11} 、 R_{a12} 、 R_{a21} 、 R_{a22} 各自独立的选自氢原子、氘原子或卤素; 进一步各自独立的选自氢原子或氯原子;

[0105] R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 各自独立的选自氢原子、氘原子、卤素、烷基、芳基、杂芳基、氘代烷基、氘代芳基或氘代杂芳基。

[0106] 其中, 氘代烷基指氘原子取代烷基中的氢原子后形成的取代基, 氘代芳基指氘原

子取代芳基中的氢原子后形成的取代基, 氮代杂芳基指氮原子取代杂芳基中的氢原子后形成的取代基。

[0107] 碳原子数为1~30的烷基, 烷基可为链状烷基, 也可为环烷基, 位于环烷基的环上的氢可被烷基取代。优选地, 选择碳原子数为1~24的烷基, 进一步优选地, 选择碳原子数为1~12的链状烷基, 碳原子数为3~8的环烷基。作为烷基的实例, 具体可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、1,1,2-三甲基-丙基、3,3,-二甲基-丁基、庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、异庚基、辛基、壬基、癸基。

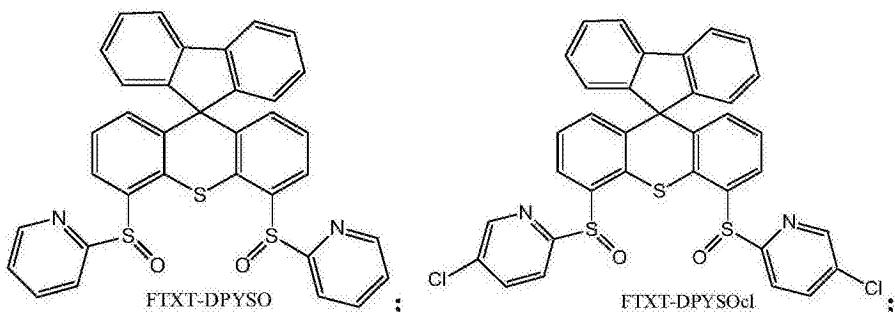
[0108] 碳原子数为1~30的芳基, 具体可列举: 苯基, 联苯, 萘基, 蔚及其取代物。

[0109] 碳原子数为4~30芳杂基, 具体可列举: 吡啶, 吖喃, 嘧吩, 吡唑, 苯并呋喃, 苯并噻吩, 苯并吡唑, 吡唑, 苯并吡唑, 嘧唑, 二唑等。

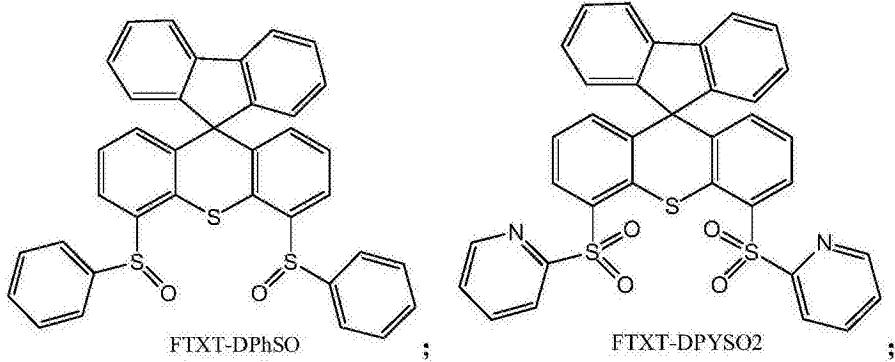
[0110] 碳原子数为6~48的烷芳基, 指烷基取代的芳基。其中, 烷基、芳基的举例如前所述。

[0111] 碳原子数为6~48的芳杂烷基, 指烷基取代的芳杂基。其中, 烷基、芳杂基的举例如前所述。

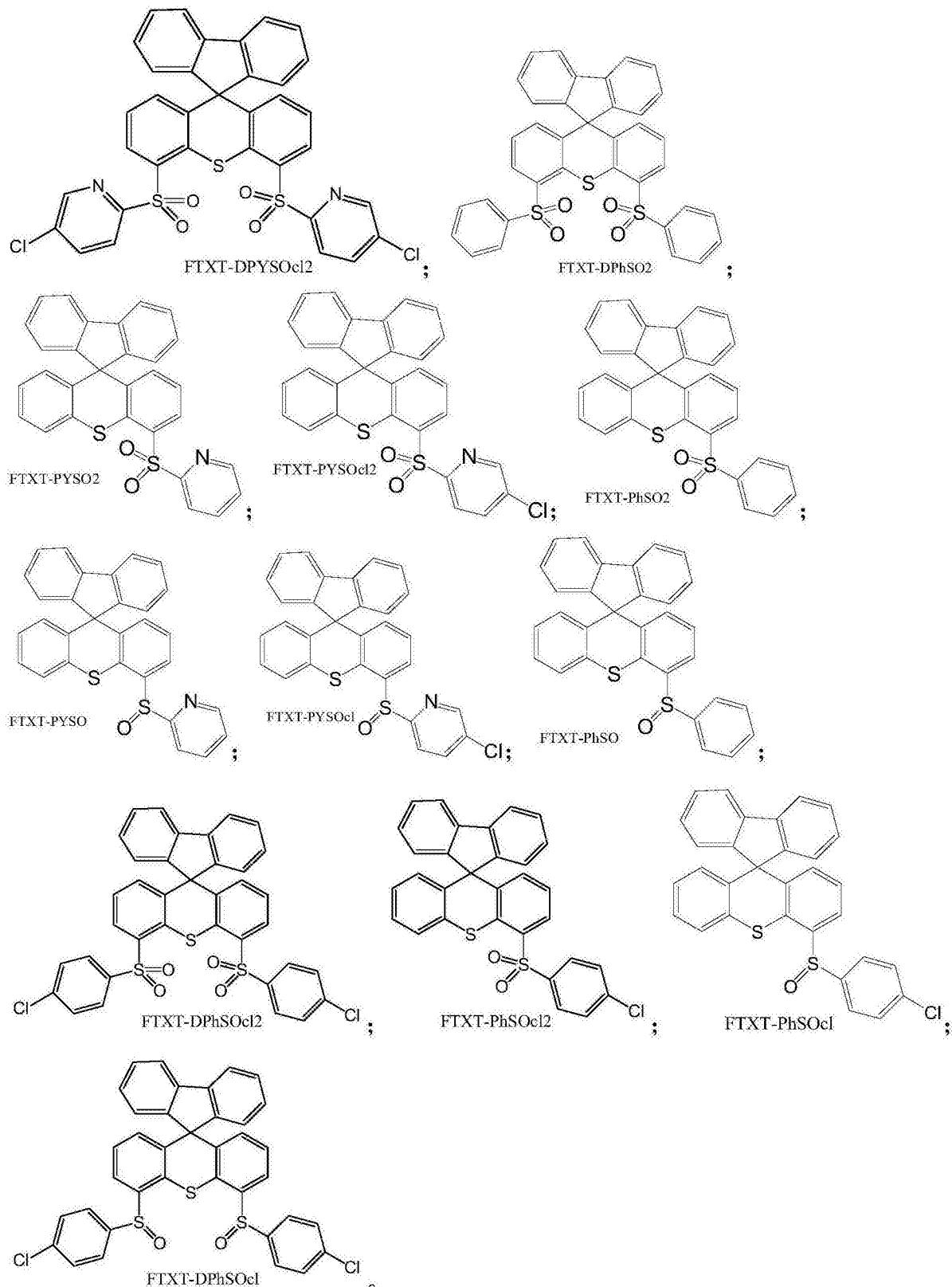
[0112] 作为本发明螺芴-噻吨化合物的一种改进, 根据通式IA₁和通式IB₁, 具体化合物可选自以下结构式所示的化合物, 并不限于此:



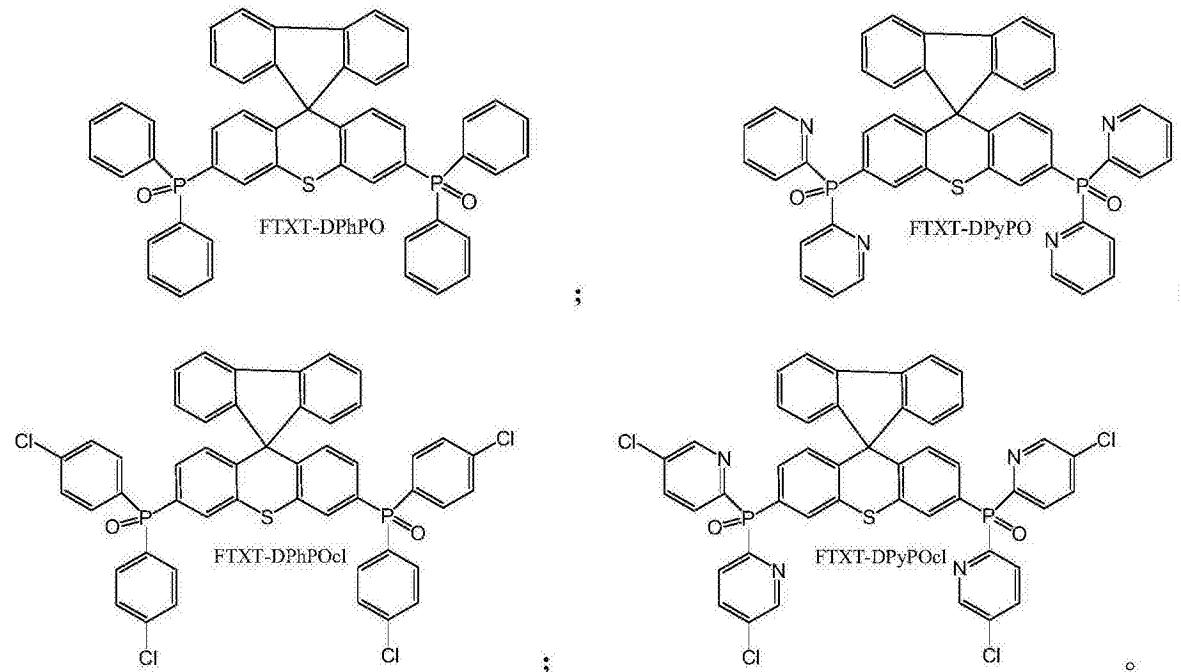
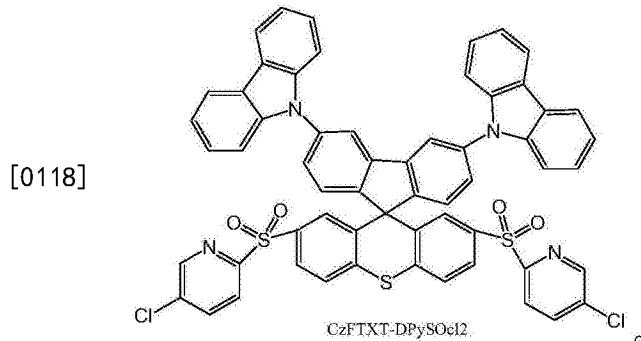
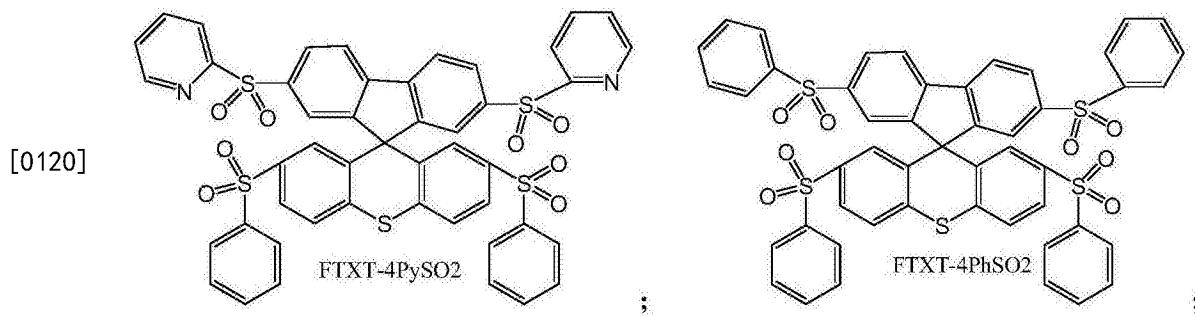
[0113]



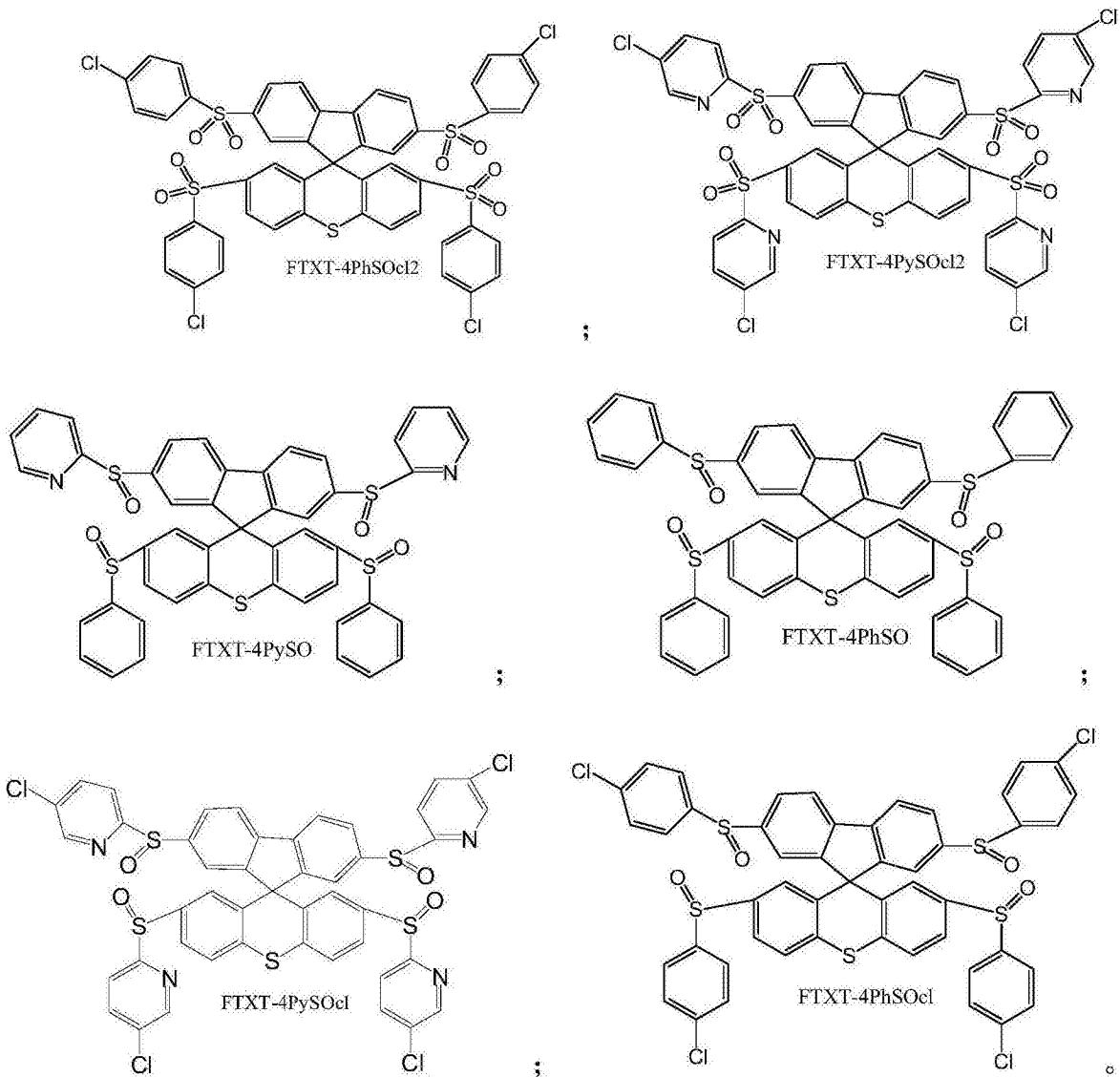
[0114]

[0115] 根据通式 IA₂, 具体化合物可选自以下结构式所示的化合物, 并不限于此:

[0116]

[0117] 根据通式IC₁, 具体化合物可选自以下结构式所示的化合物, 并不限于此:[0119] 根据通式ID₁, 具体化合物可选自以下结构式所示的化合物, 并不限于此:

[0121]

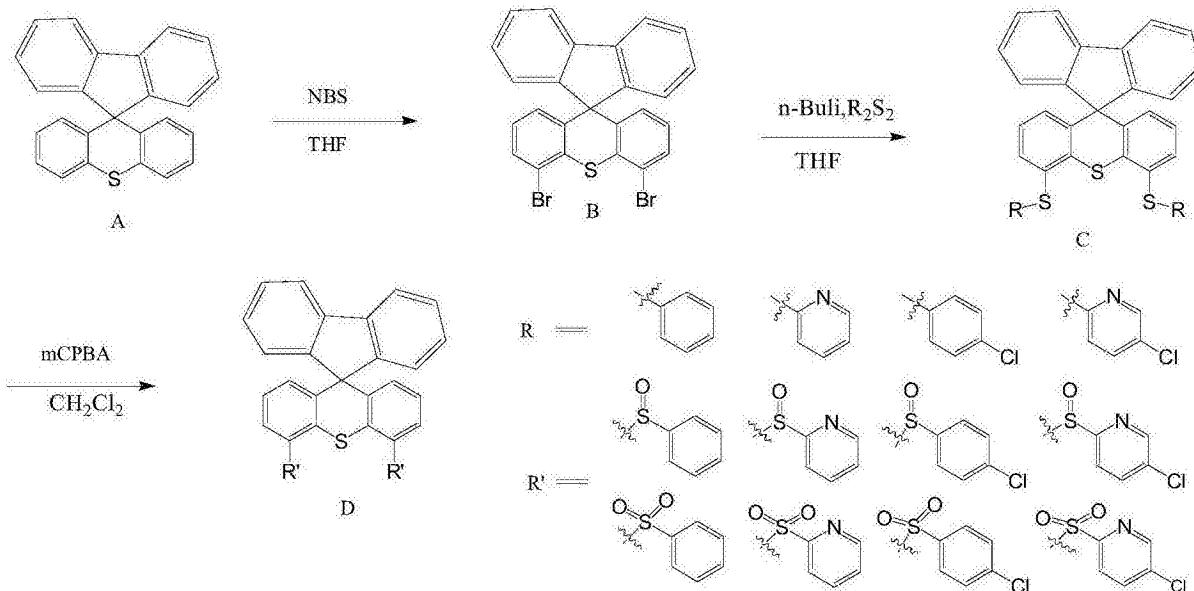


[0122] 本发明还涉及一种发光器件，其发光器件为有机发光二极管 (OLED)。包括阳极、阴极及设置于阳极和阴极之间的至少一个有机层，有机层包括本发明的螺芳-噻吨化合物。图1为本发明提供的发光器件的结构示意图，如图1所示，发光器件10包括依次沉积形成的阳极11、空穴传输层12、发光层13、电子传输层14和阴极15。其中空穴传输层12、发光层13、电子传输层14均为有机层，阳极11与阴极15与电连接。

[0123] 本发明螺芳-噻吨化合物的合成路线为：

[0124] (一) Y_1, Y_2 为氢时的一般合成方法为：

[0125]

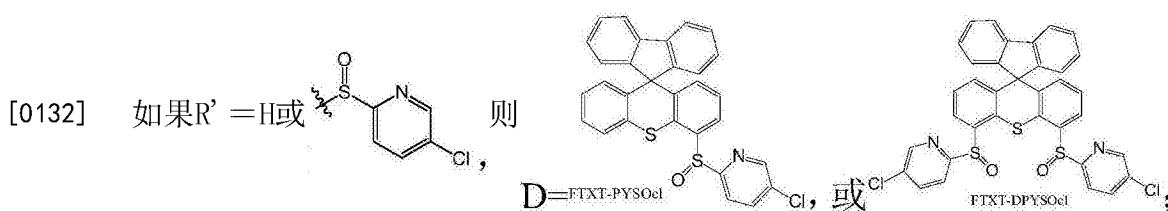
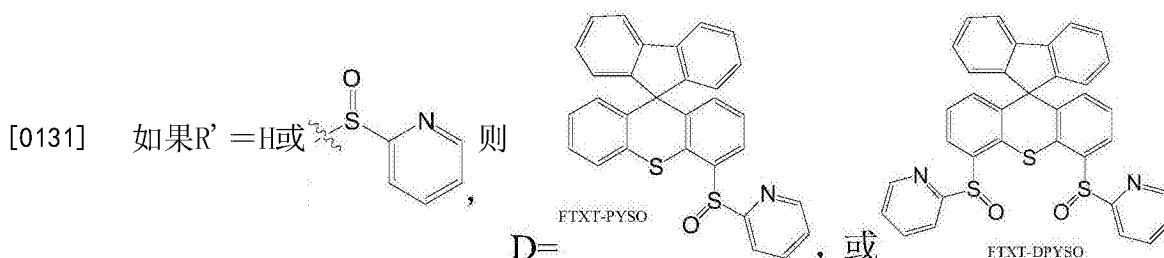
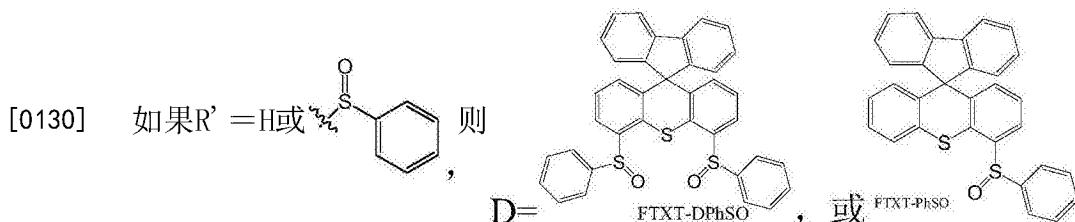


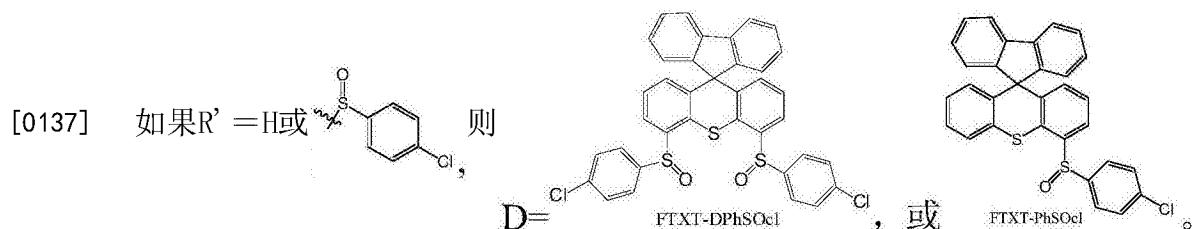
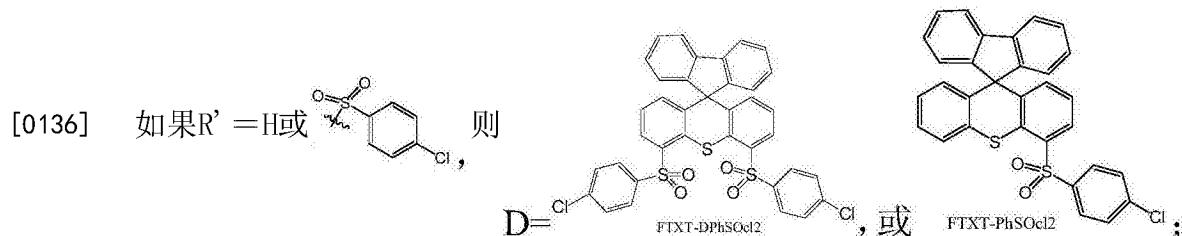
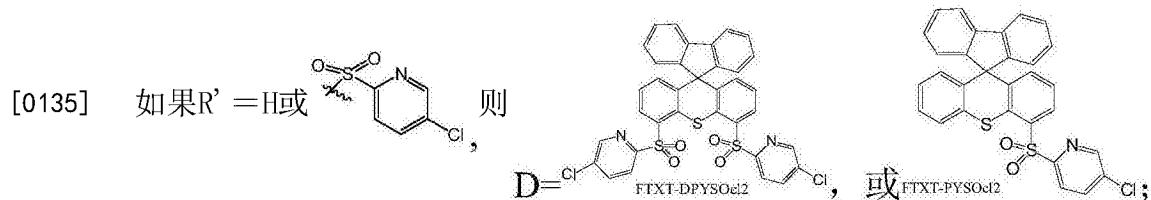
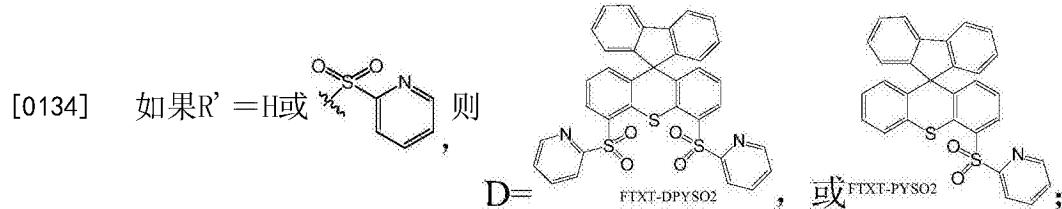
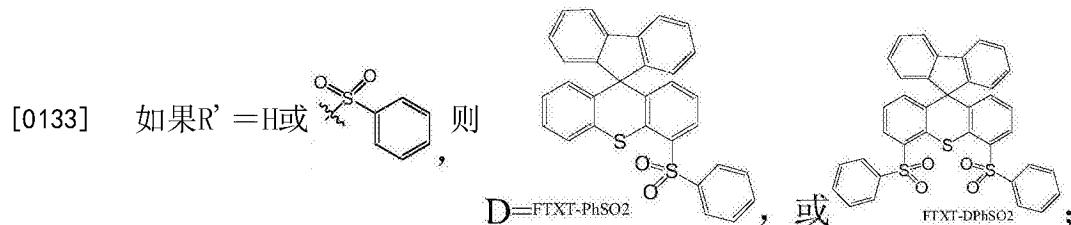
[0126] 1、在装有A的反应瓶中滴加NBS (N-溴代琥珀酰亚胺) /THF的混合溶液,在氮气保护条件下加热到35℃~45℃保温一定时间,进行溴代反应得到B。

[0127] 2、加入双取代的二硫化合物R-S-S-R,以n-BuLi/THF作为催化剂,在低温干冰浴中充分搅拌一定时间,得到化合物C。

[0128] 3、通入间位氯代苯甲酸mCPBA/CH₂Cl₂混合溶液,进行充分搅拌一定时间,加入水,析出固体,依次使用正己烷洗涤,乙醇进行重结晶,得到D。

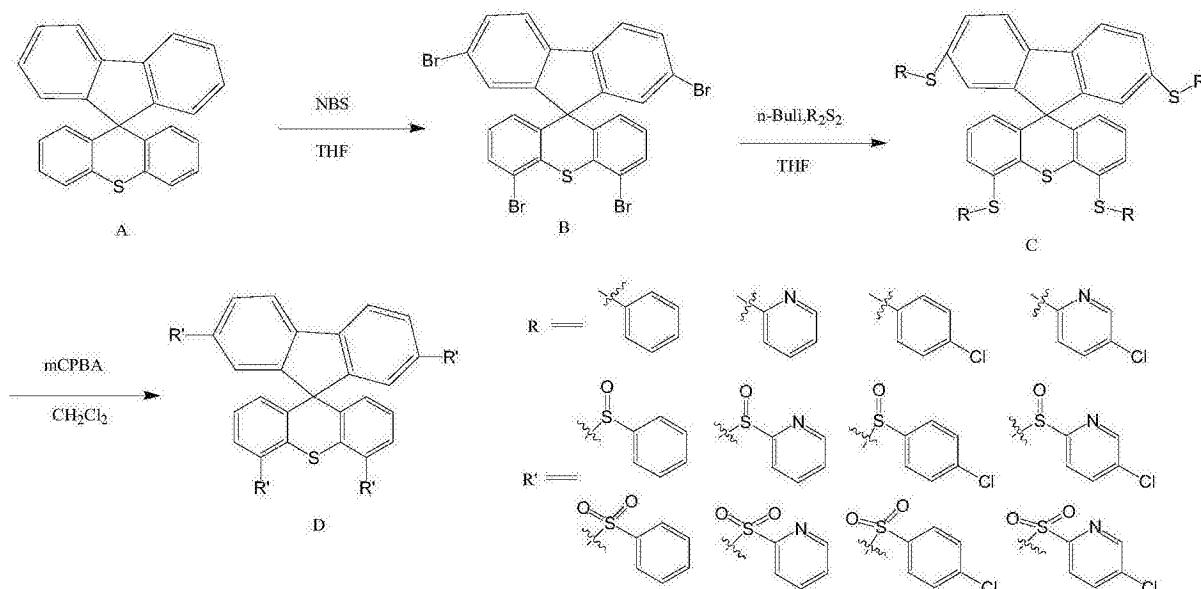
[0129] R可以是苯环,吡啶,对位氯苯,间位氯代吡啶。





[0138] (二) Y_1, Y_2 不为氢时, 螺芴-噻吨化合物的合成:

[0139]



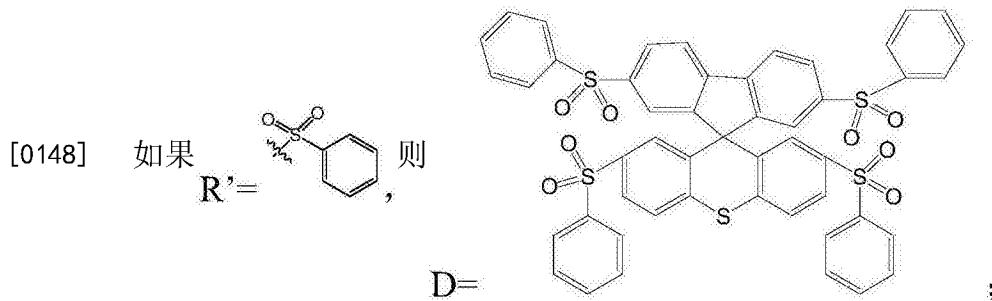
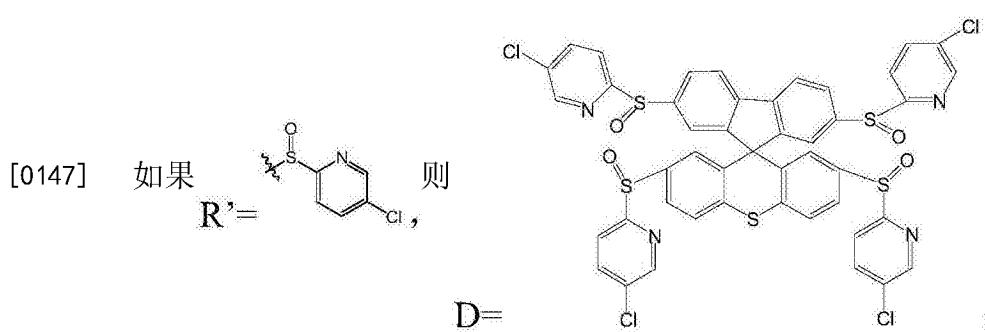
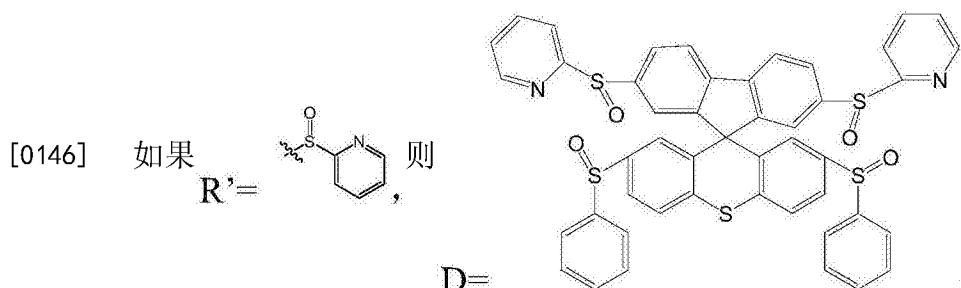
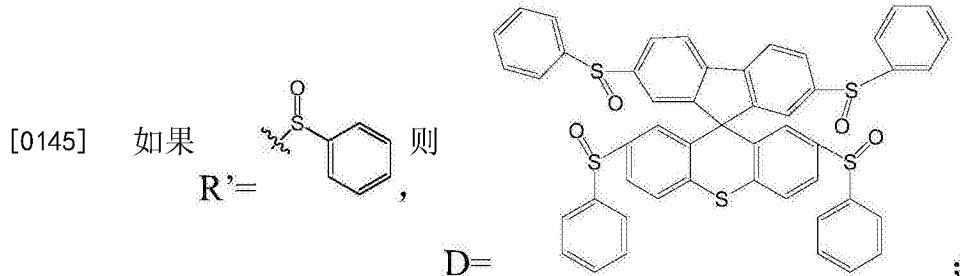
[0140] Y_1, Y_2 不为氢时的一般合成方法为:

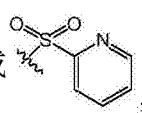
[0141] 1、在装有A的反应瓶中滴加 Br_2/CH_3COOH 的混合溶液,在氮气保护条件下进行溴代反应得到B。

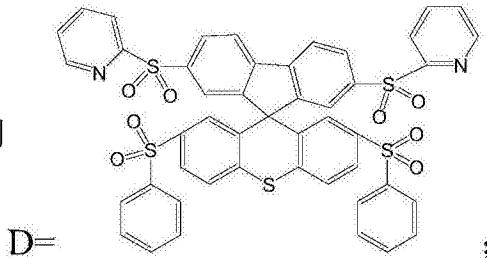
[0142] 2、加入双取代的二硫化合物 $R-S-S-R$,以 $n-BuLi/THF$ 作为催化剂,在低温干冰浴中充分搅拌一定时间,得到化合物C。

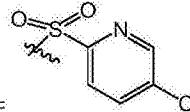
[0143] 3、通入间位氯代苯甲酸mCPBA/ CH_2Cl_2 混合溶液,进行充分搅拌一定时间,加入水,析出固体,依次使用正己烷洗涤,乙醇进行重结晶,得到D。

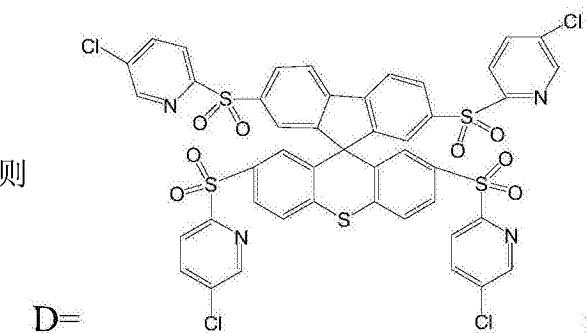
[0144] R可以是苯环,吡啶,对位氯苯,间位氯代吡啶。

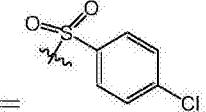


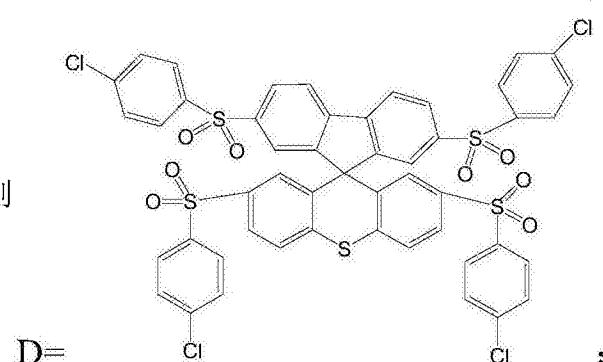
[0149] 如果 $R' = H$ 或 ，则

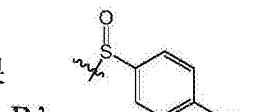


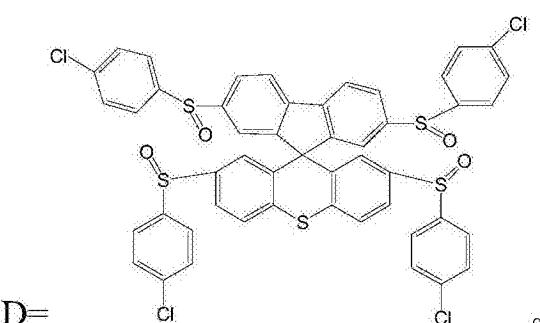
[0150] 如果 $R' =$ ，则



[0151] 如果 $R' =$ ，则



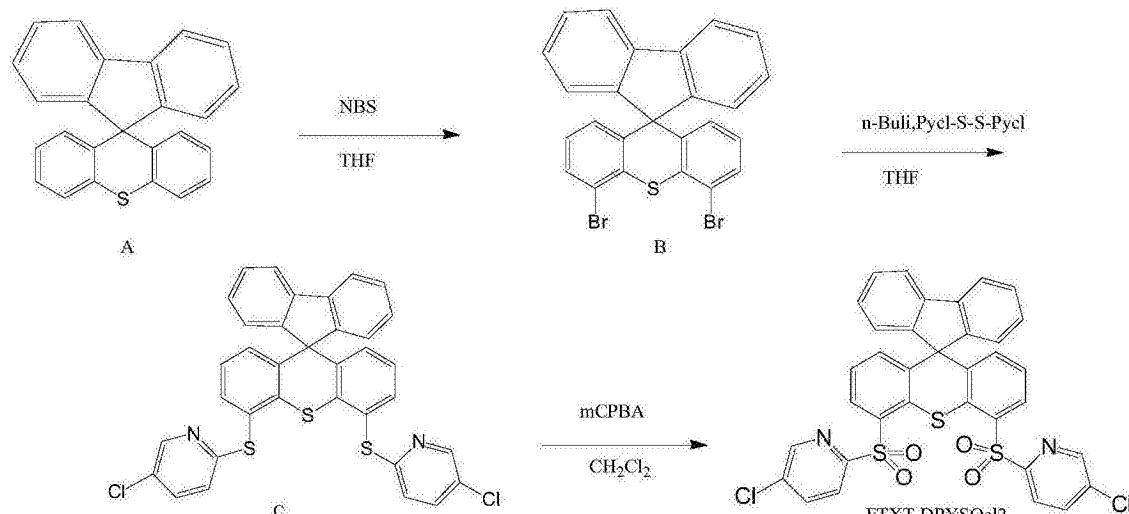
[0152] 如果 $R' =$ ，则



[0153] 合成实施例1：

[0154] (1) FTXT-DPYSOcI2的合成与表征

[0155]



[0156] 1、在装有A的反应瓶中滴加NBS (N-溴代琥珀酰亚胺) /THF的混合溶液,在氮气保护条件下加热到40℃-50℃保温0.5小时,进行溴代反应得到B。

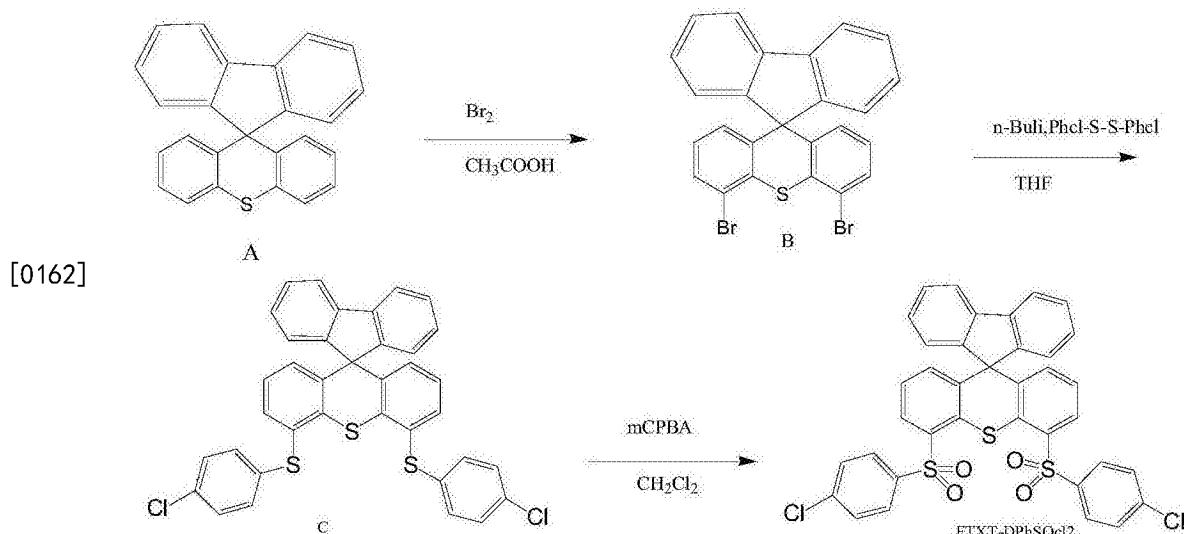
[0157] 2、加入双氯代吡啶取代的二硫化合物PyCl-S-S-PyCl,以n-BuLi/THF作为催化剂,在低温干冰浴中充分搅拌半个小时,得到化合物C。

[0158] 3、通入间位氯代苯甲酸mCPBA/CH₂Cl₂混合溶液,进行充分搅拌1小时,加入水,析出固体,依次使用正己烷洗涤,乙醇进行重结晶,得到FTXT-DPYSOCl₂。产率为60%。

[0159] 其核磁共振碳谱如图2所示、核磁共振氢谱如图3所示。

[0160] 其光致发光光谱(PL光谱)的主峰在455.9nm,是一种深蓝光材料。

[0161] 合成实施例2:FTXT-DPhSOCl₂的合成与表征

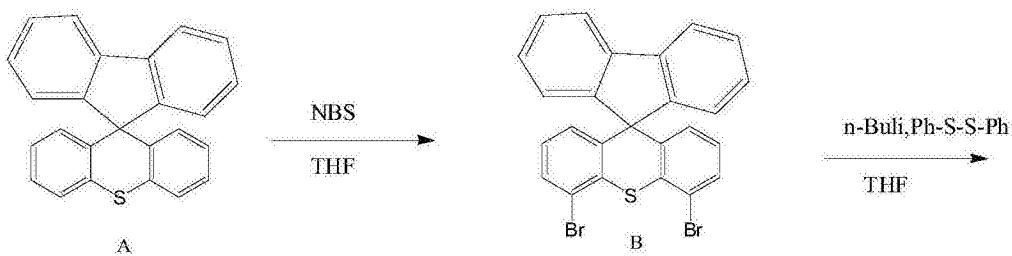


[0162] [0163] 按照合成实施例1的方法进行合成,区别在于在步骤2中,加入双氯代苯取代的二硫化合物PhCl-S-S-PhCl,得到FTXT-DPhSOCl₂。产率为65%。

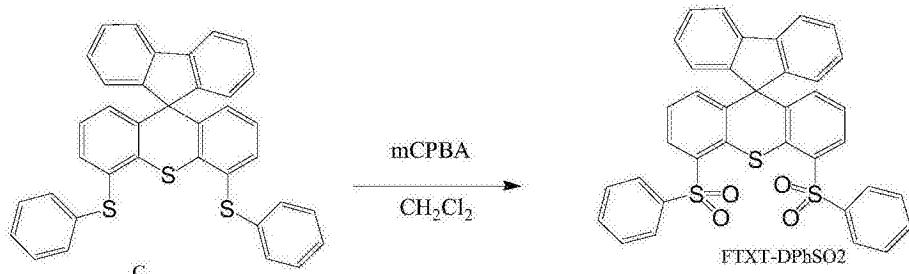
[0164] 其核磁共振碳谱如图4所示、核磁共振氢谱如图5所示。

[0165] 其光致发光光谱(PL光谱)的主峰在462.7nm,是一种深蓝光材料。

[0166] 合成实施例3:FTXT-DPhSO₂的合成与表征



[0167]

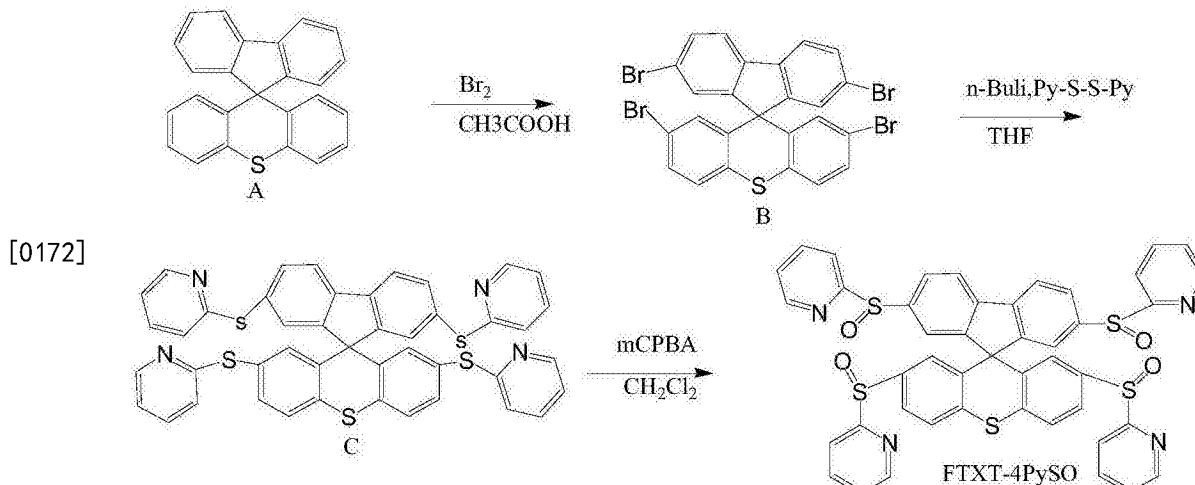


[0168] 按照合成实施例1的方法进行合成,区别在于在步骤2中,加入苯取代的二硫化合物Ph-S-S-Ph,得到FTXT-DPhSO₂的产率为62%。

[0169] 其核磁共振碳谱如图6所示、核磁共振氢谱如图7所示。

[0170] 其光致发光光谱(PL光谱)的主峰在467.9nm,是一种深蓝光材料。

[0171] 合成实施例4:FTXT-4PySO的合成与表征



[0173] 1、在装有A的反应瓶中滴加NBS(N-溴代琥珀酰亚胺)/THF的混合溶液,在氮气保护条件下加热到40℃~50℃保温0.5小时,进行溴代反应得到B。

[0174] 2、加入吡啶取代的二硫化合物Py-S-S-Py,以n-BuLi/THF作为催化剂,在低温干冰浴中充分搅拌半个小时,得到化合物C。

[0175] 3、通入间位氯代苯甲酸mCPBA/CH₂Cl₂混合溶液,进行充分搅拌1小时,加入水,析出固体,依次使用正己烷洗涤,乙醇进行重结晶,得到FTXT-4PYSO。产率为66%。

[0176] 其核磁共振碳谱如图8所示、核磁共振氢谱如图9所示。

[0177] 其光致发光光谱(PL光谱)的主峰在457.6nm,是一种深蓝光材料。

[0178] 本发明螺芴-噻吨化合物的ΔE_{ST}测试

[0179] 一般有机材料中,由于自旋度不同而造成S₁激发态和T₁激发态能量不同,且E_{S1}能量要比E_{T1}能量大0.5~1.0eV,这就造成纯有机荧光材料发光效率低下。热延迟荧光TADF材

料,由于独特分子设计,将HOMO-LUMO轨道进行分离,降低二者电子交换能,理论上可以实现 $\Delta E_{ST} \approx 0$ 。为了有效评估本发明中所述材料的热延迟荧光效果,进行 ΔE_{ST} 评估。

[0180] 将1wt%化合物掺杂到mCBP薄膜中,在77K条件下进行荧光发射光谱和磷光发射光谱量测,通过波长与能量关系进行换算成S₁和T₁值($E = 1240/\lambda_{em}$)。然后, $\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1}$ 获得单线体和三线态的分裂能。

[0181] 实验数据如表1所示,发光机制图所示如图10所示。

[0182] 表1

[0183]

测试项目	FTXT-DPYSOcI2	FTXT-DPhSOcI2	FTXT-DPhSO2	FTXT-4PYSO
E_{S1} (eV)	2.72	2.68	2.65	2.71
E_{T1} (eV)	2.60	2.53	2.48	2.61
ΔE_{ST} (eV)	0.12	0.15	0.17	0.10

[0184] 从表中可见,各个化合物都具有比较小的 ΔE_{ST} 值,都小于0.2ev,因此,都具备热延迟荧光效果。

[0185] 如图10所示的发光机制图所示,荧光发光机制中的T₁→S₁电子跃迁是禁阻的,因为三线态和单线体是不同的自旋电子态,当发光材料的单线态和三线态能级差不断缩小的情况下,T₁→S₁的电子跃迁概率也得到显著提升,在外部环境中施加的能量作用下,可以得到延迟荧光DF,因此,发光材料中的荧光F加上延迟荧光DF导致荧光发光材料的发光效率明显增加。

[0186] 从 ΔE_{ST} 的大小来看,单线态与三线态之间的分裂能按照FTXT-DPhSO2>FTXT-DPhSOcI2>FTXT-DPYSOcI2>FTXT-4PYSO顺序降低,发光效率却得到明显增加。

[0187] 本发明螺芴-噻吨化合物用于OLED器件的性能评估

[0188] ITO基板是30mm×30mm尺寸的底发射玻璃,有四个发光区域,发光面积AA区为2mm×2mm,ITO薄膜的透光率为90%@550nm,表面粗糙度Ra<1nm,ITO膜厚为1300A,方电阻为10欧姆每平方。

[0189] ITO基板的清洗方式是,首先放置在盛有丙酮溶液的容器中,将该容器放置于在超声波清洗机进行超声清洗,清洗时间为30分钟,主要是将附着在ITO表面的有机物进行溶解和祛除;然后将清洗完毕的ITO基板取出放置在热板上进行高温120℃烘烤半个小时,主要是移除ITO基板表面的有机溶剂和水汽;然后将烘烤完毕的ITO基板迅速转移到UV-ZONE设备中进行O₃PIasma处理,将ITO表面难以除尽的有机物或异物进一步使用等离子处理,处理时间为15分钟,处理完毕的ITO要迅速转移到OLED蒸镀设备成膜室中。

[0190] OLED蒸镀前准备:首先对OLED蒸镀设备进行洁净处理,使用IPA进行擦拭成膜室的腔体内壁,保证整个成膜腔体没有异物或粉尘。然后,将装有OLED有机材料的坩埚和装有金属铝粒的坩埚依次放置在有机蒸发源和无机蒸发源位置上。关闭腔体,进行初抽真空和抽高真空步骤,使得OLED蒸镀设备内部蒸镀度达到10E⁻⁷Torr。

[0191] OLED蒸镀成膜:打开OLED有机蒸发源,对OLED有机材料进行100℃预热,预热时间为15分钟,保证进一步移除OLED有机材料中的水汽。然后对需要蒸镀的有机材料进行快速升温加热处理,并打开蒸发源上方的挡板,直到该材料的蒸发源有有机材料跑出,同时晶振片检测器检测到蒸发速率时,然后进行缓慢升温,升温幅度为1~5℃,直到蒸发速率稳定在

1A/秒时,打开掩膜板板正下方的挡板,进行OLED成膜,当电脑端观测到ITO基板上的有机膜达到预设膜厚时,关闭掩膜板挡板和蒸发源正上方挡板,关闭该有机材料的蒸发源加热器。其它有机材料和阴极金属材料的蒸镀工艺如上所述。

[0192] OLED封装流程:20mm×20mm的封装盖的清洁处理方式如ITO基板前处理方式。在清洁完毕的封装盖外延四周进行UV胶材涂覆或点胶,然后,将点完UV胶材的封装盖转移到真空贴合设备中,与成膜OLED有机膜的ITO基板进行真空贴合,然后,转移到UV固化腔体中,使用365nm波段的紫外光进行光固化。光固化的ITO器件,还需要进行80℃半小时的后热处理,使得UV胶材完全固化。

[0193] 1、作为客体发光材料(器件编号A~E):FTXT-DPYS0cI2作为客体发光材料的电致发光性能,设计OLED器件结构为:

[0194] ITO/NPB(30nm)/TCTA(30nm)/PPF:FTXT-DPYS0cI2(x wt%, 30nm, x=2~10)/PPF(10nm)/TPBi(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(150nm)。

[0195] 2、作为主体材料(器件编号G):FTXT-DPYS0cI2作为双极性的主体材料,设计OLED器件结构为:

[0196] ITO/NPB/TCTA(30nm)/FTXT-DPYS0cI2:Firpic(10wt%, 30nm)/PPF(10nm)/TPBi(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(150nm)。

[0197] 3、对比例(器件编号F):采用经典的磷光蓝Firpic材料进行性能对比,设计了OLED器件结构:

[0198] ITO/NPB(30nm)/TCTA(30nm)/PPF:Firpic(10wt%, 30nm)/PPF(10nm)/TPBi(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(150nm)。

[0199] 封装后的样品进行IVL性能测试,IVL设备采用Mc Science M6100进行测试,测试数据如表2所示:

[0200] 表2

[0201]

器件编号	掺杂比例 x (wt %)	最高外部量子效率 EQE (%)	最大电流效率 (cd/A)
A	2	9.1	26.5
B	4	10.0	28.7
C	6	14.5	37.2
D	8	14.2	35.5
E	10	13.2	34.3
F(Firpic)	10	15.7	40.9
G(Firpic)	10	16.8	52.1

[0202] 由表2可知,基于FTXT-DPYS0cI2的器件性能要随着掺杂比例提高而提高,掺杂比例持续提高后,器件性能具有下降的趋势。但是掺杂比例为6wt%的FTXT-DPYS0cI2性能已经超过磷光蓝材料的性能。

[0203] FTXT-DPYS0cI2作为主体材料时的发现G的器件性能要远远好于F,这是因为FTXT-DPYS0cI2同时具有传输电子和空穴的能力,器件中的载流子平衡,因此发光效率良好。

[0204] 以FTXT-DPYS0cI2的最佳掺杂比例为基准,制作了如下器件结构:

[0205] ITO/NPB (30nm) /TCTA (30nm) /PPF:发光材料 (6wt%, 30nm) /PPF (10nm) /TPBi (30nm) /LiF (0.8nm) /Al (150nm) 。

[0206] 其中发光材料为FTXT-DPYS0cI2、FTXT-DPhSOcI2、FTXT-DPhSO2、FTXT-4PYS0,以进一步评估其光电性能。

[0207] 器件制作过程如上所述。

[0208] 封装后的样品进行IVL性能测试,IVL设备采用Mc Science M6100进行测试,测试数据如表3所示:

[0209] 表3

[0210]

器件编号	掺杂比例 x (wt %)	最高外部量子效率 EQE(%)	最大电流效率 (cd/A)
FTXT-DPYS0cI2	6	14.5	37.2
FTXT-DPhSOcI2	6	12.0	35.7
FTXT-DPhSO2	6	11.1	31.2
FTXT-4PYS0	6	15.7	39.5

[0211] 如表3数据所示,FTXT-4PYS0的最大外部量子效率最好,可能是由于其 ΔE_{ST} 最小,激子的利用率最高。

[0212] 本申请虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

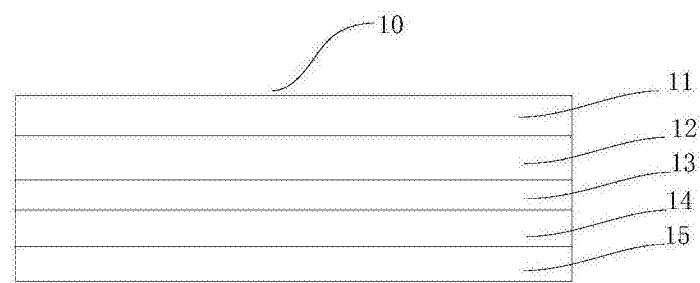


图1

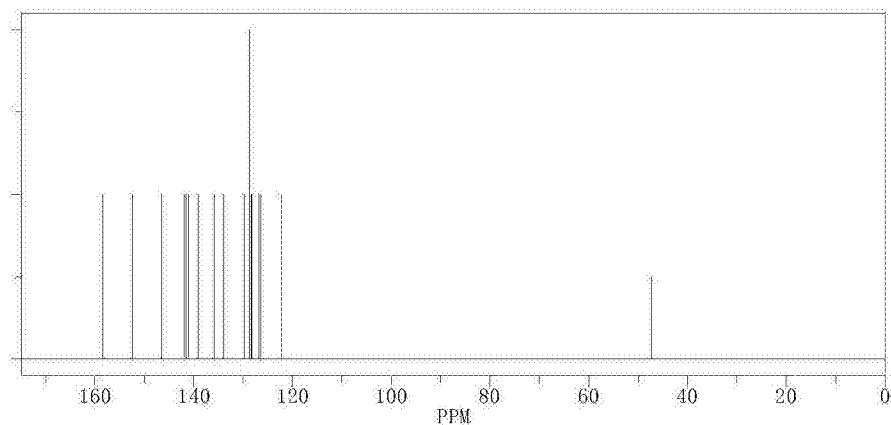


图2

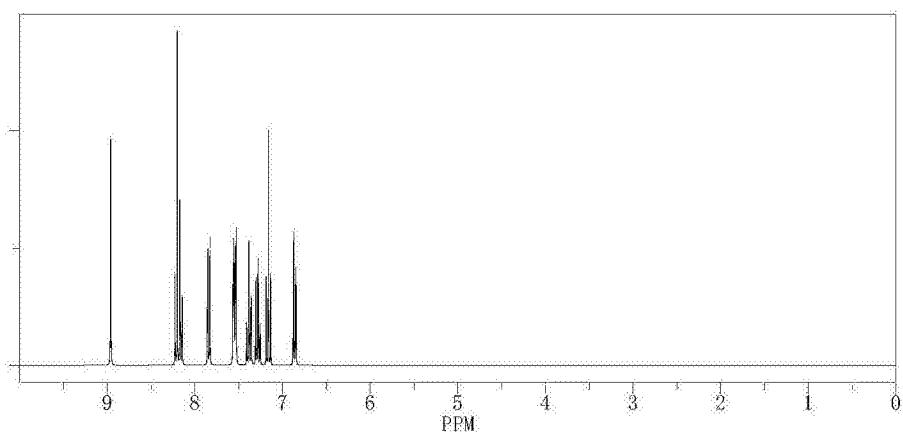


图3

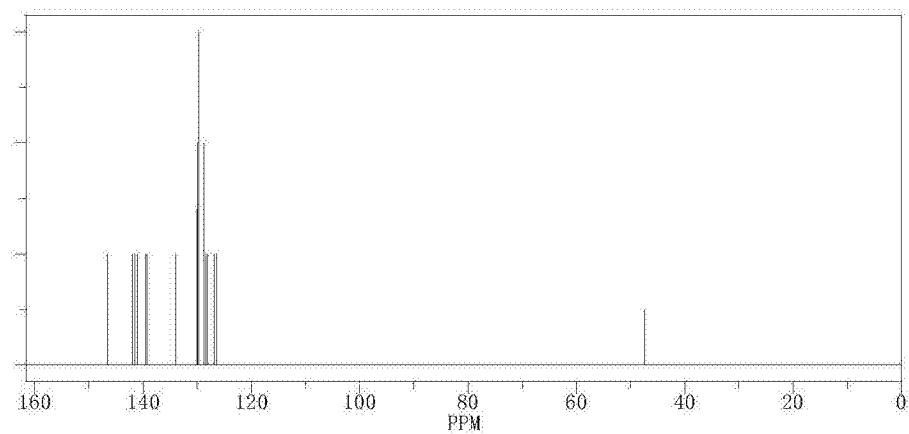


图4

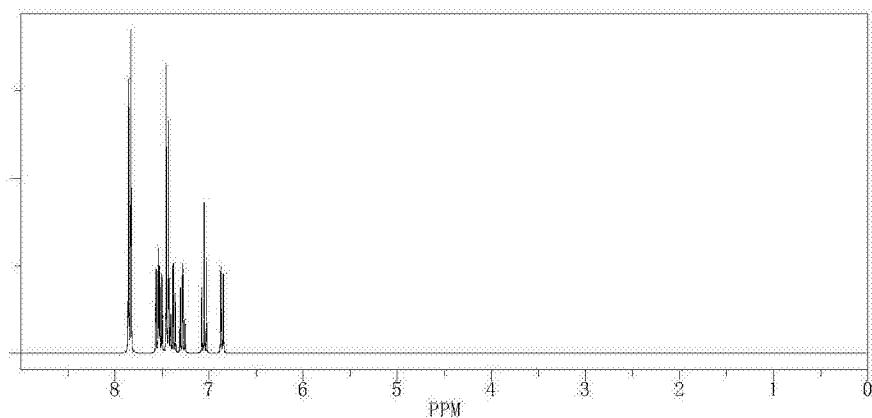


图5

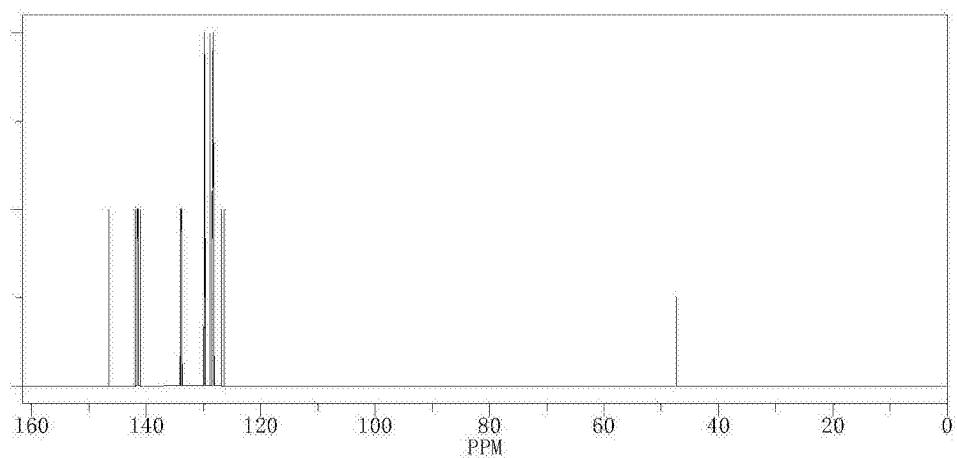


图6

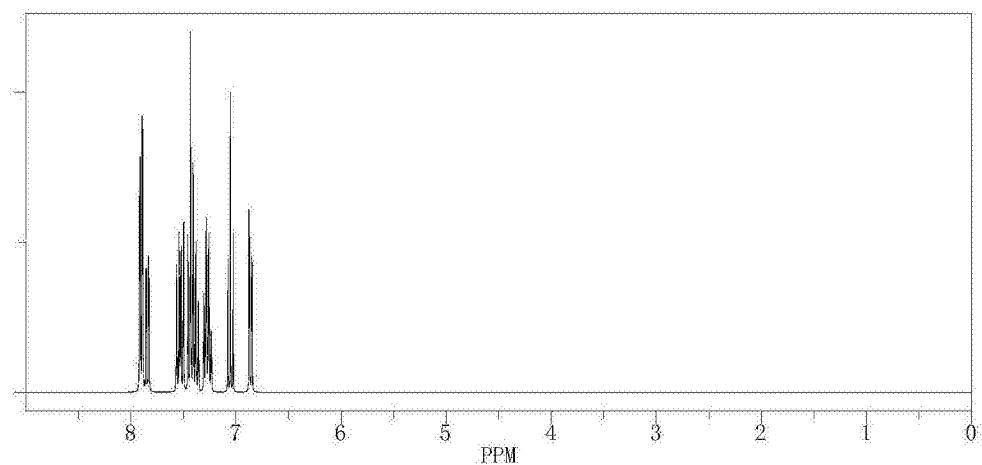


图7

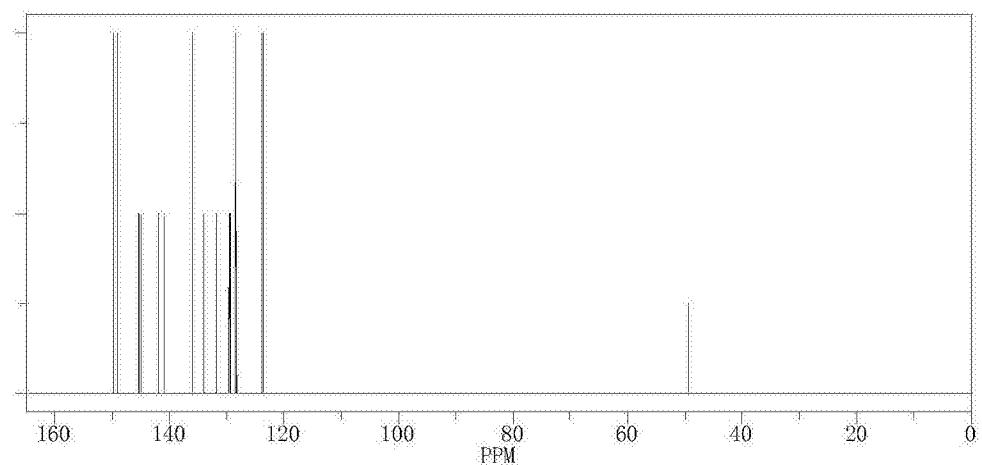


图8

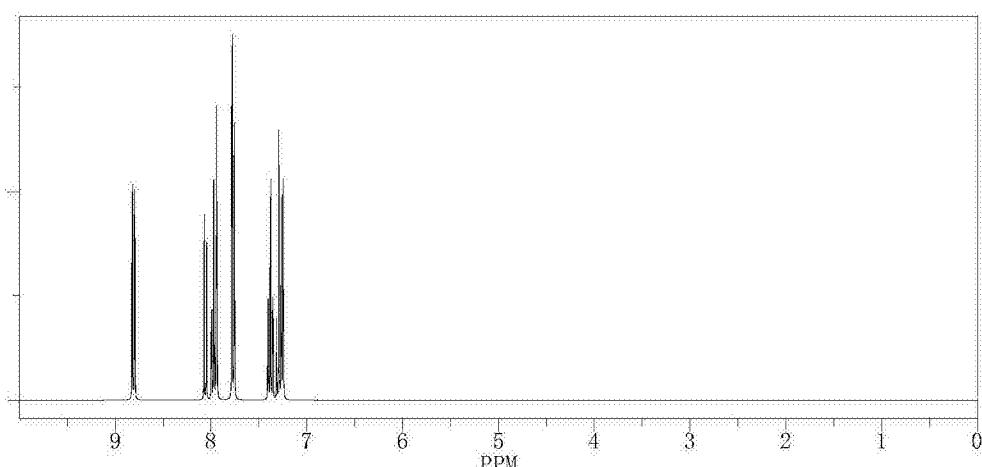


图9

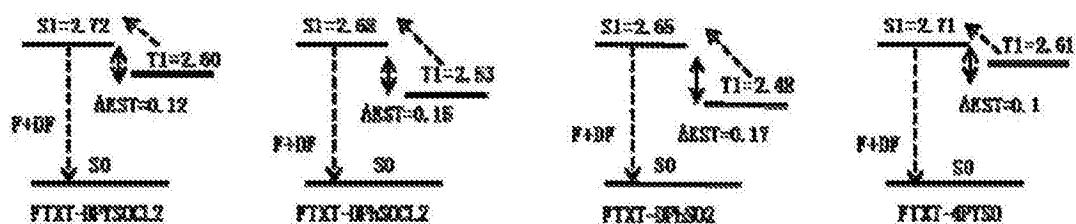


图10

专利名称(译)	一种螺芴-噻吨化合物及其发光器件		
公开(公告)号	CN107833981A	公开(公告)日	2018-03-23
申请号	CN201710953388.0	申请日	2017-10-13
申请(专利权)人(译)	瑞声科技(新加坡)有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	瑞声科技(新加坡)有限公司		
[标]发明人	谢再锋		
发明人	谢再锋		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/5012		
代理人(译)	陈巍巍		
外部链接	Espacenet	Sipo	

摘要(译)

本发明涉及有机发光材料技术领域，具体涉及一种螺芴-噻吨化合物及其发光器件。本发明的螺芴-噻吨化合物选自如通式I所示的化合物，Y1、Y2各自独立的表示氢、吸电子基团或供电子基团；X1、X2中至少有一个取代基为通式II所示的取代基。本发明化合物中螺芴结构与噻吨结构构成90°左右的二面角，保证了游离在螺芴的HOMO与游离在噻吨单元上的取代基以及部分游离在噻吨单元上的LUMO有效分离，获得理想的ΔEST。

