



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111416050 A

(43)申请公布日 2020.07.14

(21)申请号 202010298550.1

(22)申请日 2020.04.16

(71)申请人 苏州欧谱科显示科技有限公司

地址 215600 江苏省苏州市张家港保税区
新兴产业育成中心A栋430B室(欧谱
科)

(72)发明人 苏文明 谢黎明 刘扬

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 赖婉婷

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

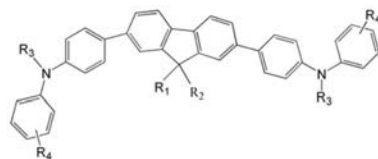
权利要求书3页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

一种空穴传输材料及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种空穴传输材料及其应用,该
空穴传输材料包括通式I所示化合物,

式中, R₁、R₂分别

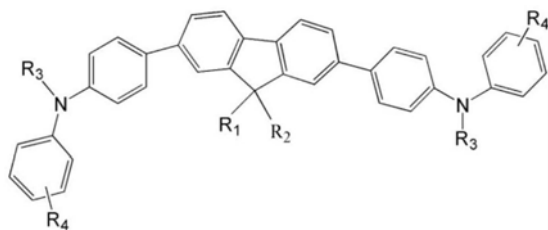
独自选自C₁-C₃₀烷基;R₃为苯基或取代苯基、萘基
或取代萘基中的一种;R₄为

$$-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-R_5-R_6 \text{ 或 } R_6, \text{ 其中, } R_5 \text{ 为苯}$$

基或取代苯基,且当为R₅为取代苯基时,R₆连接
在的苯环上,m、n独自地选自1~10的整数;R₆为
乙烯基。该空穴传输材料的结构中采用苯乙烯作
为热交联基团,交联后具有良好的抗溶剂性,引
入非共轭长链醚氧键有利于降低交联温度,三苯
胺和芴形成的大π共轭平面结构作为空穴传输
单元,从而使交联后的空穴传输层具有高的空穴

传输和空穴注入性能;而引入刚性平面萘基团可
以进一步提高材料的空穴迁移性能,该材料可用
于印刷型量子点电致发光二极管中,具有较大的
应用前景。

1. 一种空穴传输材料, 其特征在于, 包括通式I所示化合物,



I,

式中, R_1 、 R_2 分别各自选自 C_1 - C_{30} 烷基;

R_3 为苯基或被取代基取代的苯基、萘基或被取代基取代的萘基中的一种, 其中, 所述取代基为碳原子数1-20的直链或者支链烷基、碳原子数1-20的烷氧基中的一种或几种;

R_4 为 $(CH_2)_m O (CH_2)_n R_5 - R_6$ 或 R_6 , 其中, R_5 为苯基或被取代基取代的苯基, 且当为 R_5 为被取代基取代的苯基时, R_6 连接在的苯环上, 所述取代基为碳原子数1-20的直链或者支链烷基、碳原子数1-20的烷氧基中的一种或几种, m 、 n 各自地选自1~10的正整数; R_6 为乙烯基。

2. 根据权利要求1所述的空穴传输材料, 其特征在于: 所述 R_1 、 R_2 分别各自选自 C_1 - C_{10} 烷基。

3. 根据权利要求1所述的空穴传输材料, 其特征在于: 所述 R_1 、 R_2 选自相同的基团。

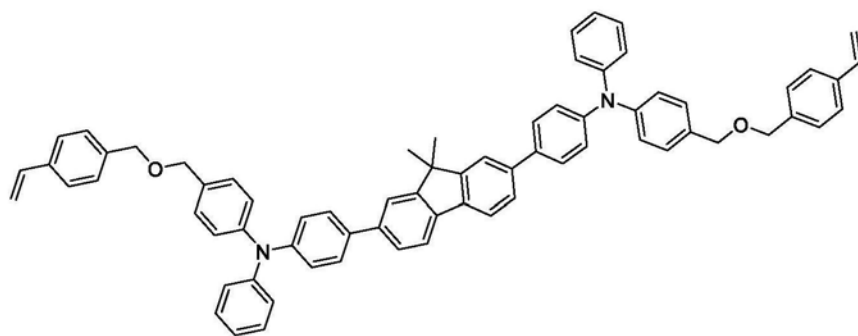
4. 根据权利要求1所述的空穴传输材料, 其特征在于: 所述 R_3 为苯基或萘基。

5. 根据权利要求1所述的空穴传输材料, 其特征在于: 所述 m 、 n 各自地选自1、2、3或4。

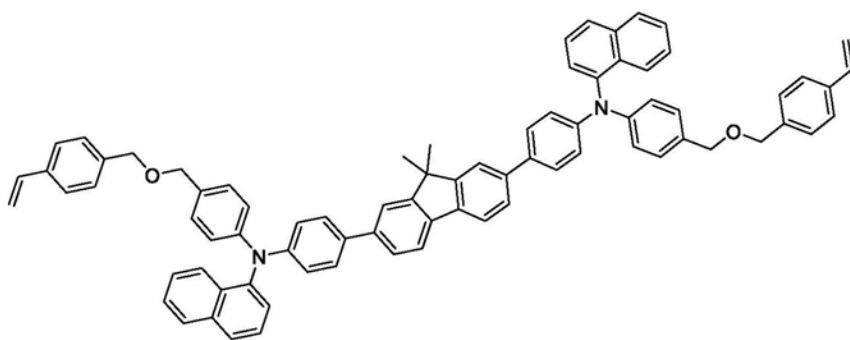
6. 根据权利要求1所述的空穴传输材料, 其特征在于: 所述 R_5 为苯基。

7. 根据权利要求6所述的空穴传输材料, 其特征在于: 所述 R_4 为 $(CH_2)_m O (CH_2)_n$ 连接一个苯环, 该苯环的对位连接一个 R_6 基团。

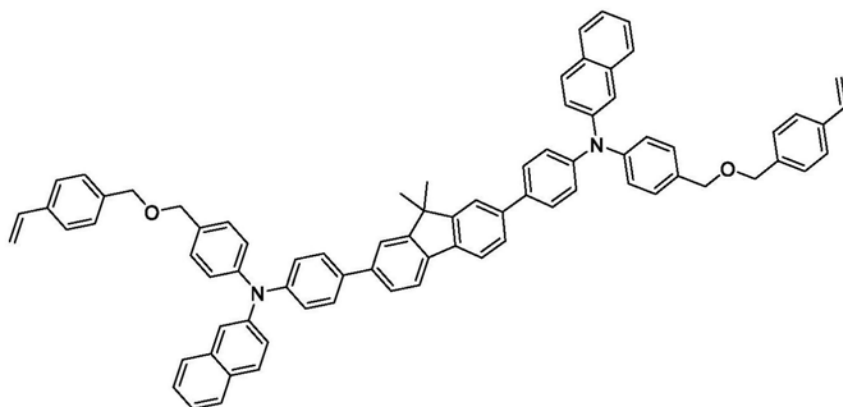
8. 根据权利要求1所述的空穴传输材料, 其特征在于: 所述式I所示化合物为化合物1~6中的一个,



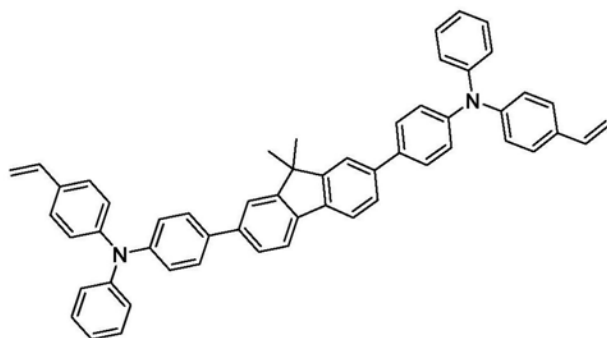
1,



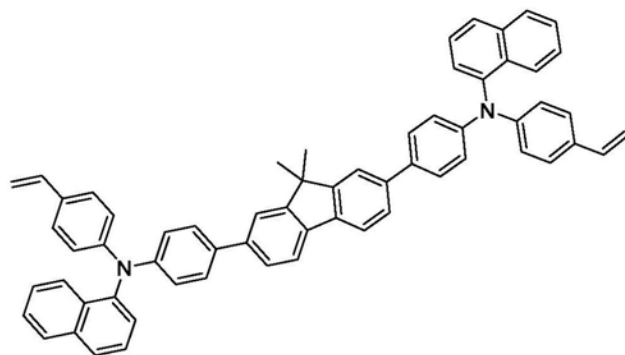
2,



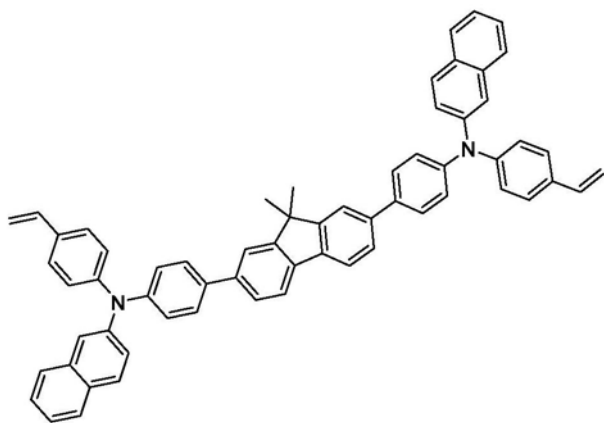
3,



4,



5,



6.

9. 一种权利要求1~8中任一项权利要求所述的空穴传输材料在空穴传输层中的用途。

10. 一种权利要求1~8中任一项权利要求所述的空穴传输材料在QLEDs的用途。

一种空穴传输材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于光电材料技术领域,具有涉及一种高迁移率热交联型空穴传输材料及其在量子点器件中的应用。

背景技术

[0002] 以量子点薄膜作为发光层的量子点器件由于具有发射光谱连续可调,较高的色纯度,绝佳的柔性,可溶液加工以及高的光稳定性(可实现大面积)特性,大量的研究工作已经被投入,其被认为极具潜力的下一代显示技术。

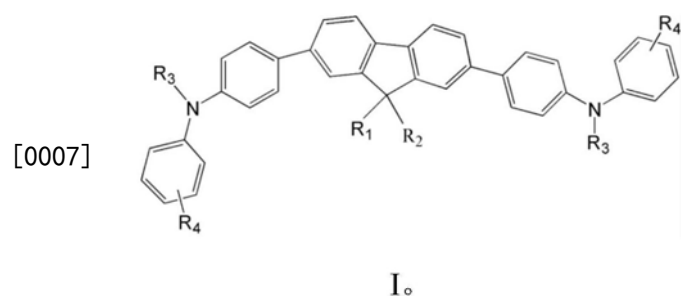
[0003] 由于量子点器件通常是通过诸如旋涂、喷墨印刷等溶液薄膜加工方法制备,如何形成光滑均一的薄膜以及防止在沉积下一层时破坏底功能层至关重要。上层溶剂对下层薄膜的破坏可能导致QLED严重的短路和非发光复合问题。制成的HTL经常被非极性有机溶剂(例如甲苯和氯苯)重新溶解,而这些常被用作QD分散的溶剂。目前主要采用的方法是严格选取正交溶剂,但这种方法大大限制了空穴传输材料与量子点溶剂种类的选择。交联工艺在具有可溶前体,然后提供不受溶剂限制的不溶层,已成功用于多层溶液加工的光电和电子设备中。另外,目前常用的电子传输层ZnO的电子迁移率远高于现有空穴传输层,造成空穴电子注入不平衡,因而开发热交联型完全抗溶剂、高迁移率的空穴传输材料不仅有助于保证膜层质量,同时高的空穴传输能力有助于提高量子点器件的效率与寿命。

发明内容

[0004] 为解决现有技术中存在的问题,本发明提供一种具有高迁移率热交联的空穴传输材料及其应用。

[0005] 为达到上述目的,本发明所采用的技术方案为:

[0006] 一种空穴传输材料,包括通式I所示化合物,



[0008] 本发明中,所述空穴传输材料以三苯胺为空穴传输功能单元,芴为平面型共轭单元, R_1 、 R_2 为材料溶解性和玻璃态转化温度调节基团, R_4 为热交联基团。

[0009] 根据本发明的进一步实施方式,式I中, R_1 、 R_2 分别各自选自 C_1 - C_{30} 烷基;

[0010] R_3 为苯基或被取代基取代的苯基、萘基或被取代基取代的萘基中的一种,其中,所述取代基为碳原子数1-20的直链或者支链烷基、碳原子数1-20的烷氧基中的一种或几种;

[0011] R_4 为 $(CH_2)_m O (CH_2)_n R_5 - R_6$ 或 R_6 , 其中, R_5 为苯基或被取代基取代的苯基,且当

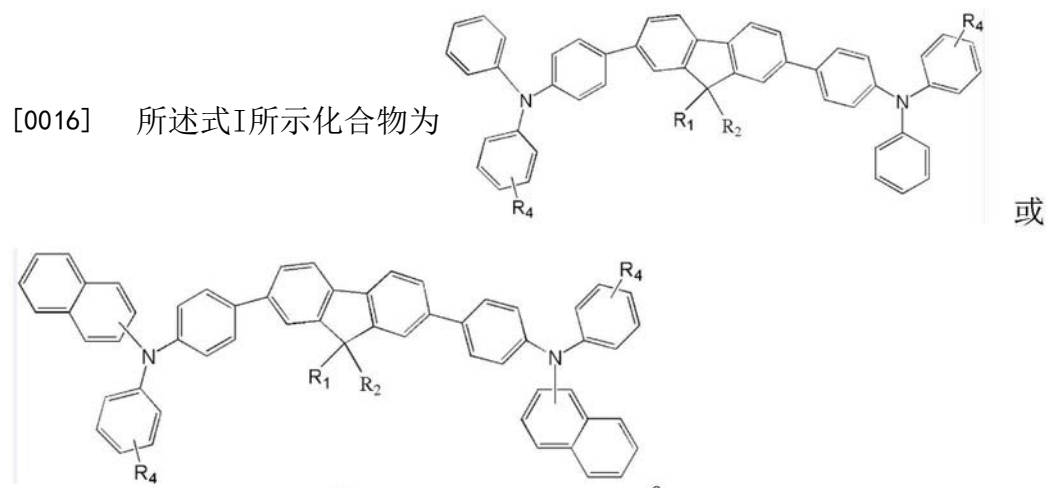
为R₅为被取代基取代的苯基时,R₆连接在的苯环上,所述取代基为碳原子数1-20的直链或者支链烷基、碳原子数1-20的烷氧基中的一种或几种,m、n独自地选自1~10的正整数;R₆为乙烯基。

[0012] 所述空穴传输材料的结构中加入萘基团,进一步提高材料的空穴传输性能;结构中的苯乙烯基团,通过简单加热方式直接交联,从而实现空穴传输层抗溶剂功能稳固网络结构的原位形成;结构中引入非共轭长链醚氧键有利于降低交联温度。

[0013] 根据本发明的更进一步实施方式,所述R₁、R₂分别独自选自C₁-C₁₀烷基。

[0014] 根据本发明的更进一步实施方式,所述R₁、R₂选自相同的基团。

[0015] 根据本发明的更进一步实施方式,所述R₃为苯基或萘基,如:

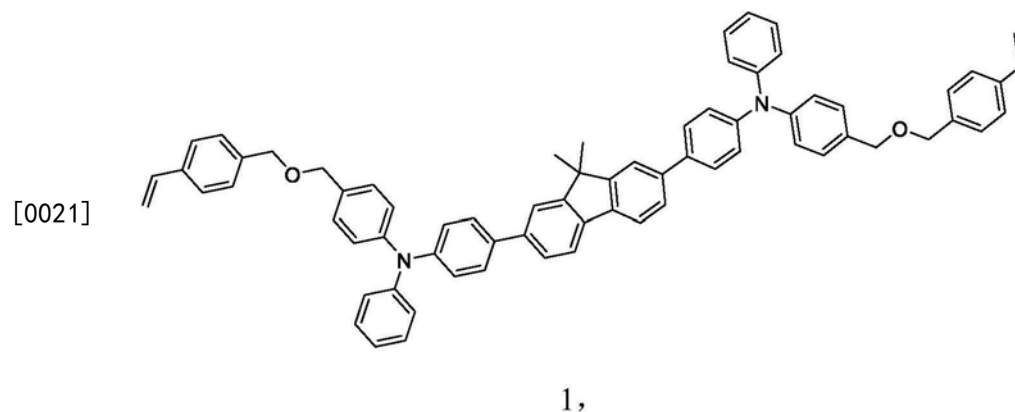


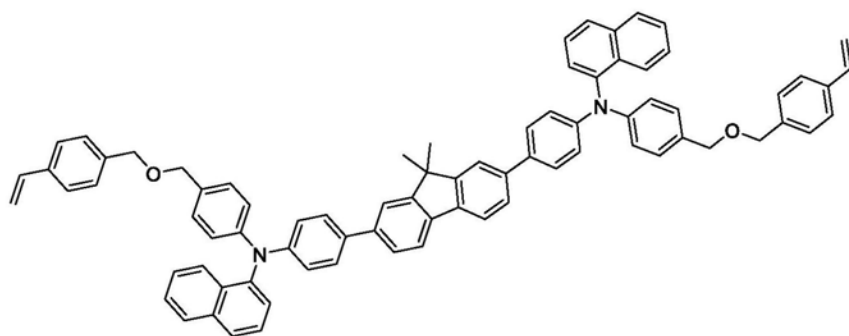
[0017] 根据本发明的更进一步实施方式,所述m、n独自地选自1、2、3或4。

[0018] 根据本发明的更进一步实施方式,所述R₅为苯基。

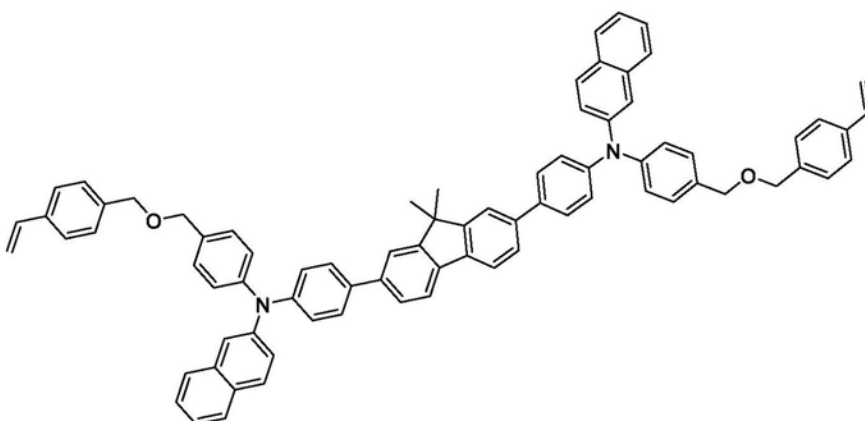
[0019] 优选地,所述R₄为 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-$ 连接在苯环上,其中R₆为乙烯基。

[0020] 根据本发明的一些具体实施方式,所述式I所示化合物为化合物1~6中的一个,

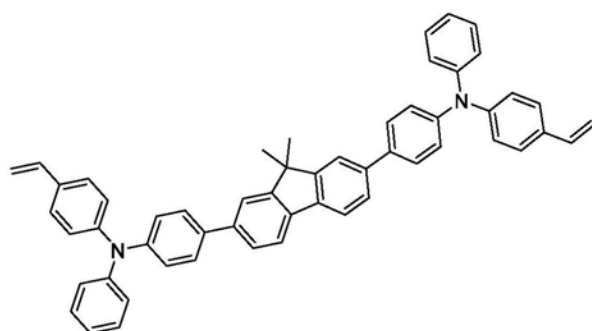




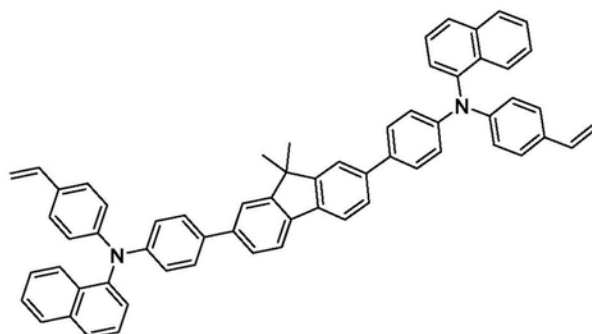
2,



3,

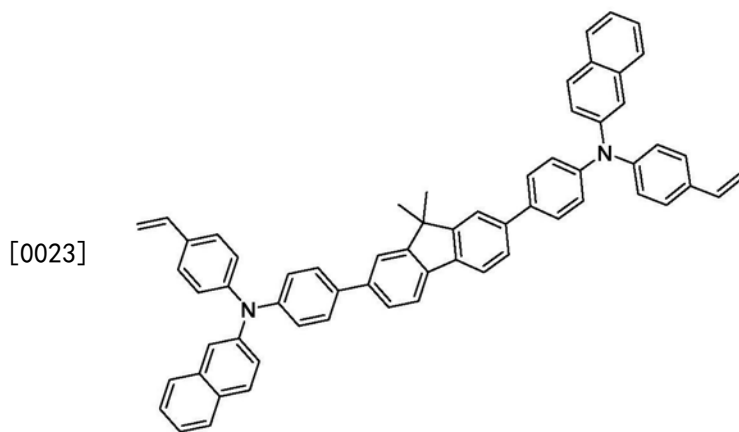


4,



5,

[0022]



6。

[0024] 本发明采取的另一技术方案为：上述所述的空穴传输材料在空穴传输层中的用途。

[0025] 本发明采取的又一技术方案为：上述所述的空穴传输材料在QLEDs的用途。

[0026] 由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：

[0027] 本发明的空穴传输材料的结构中采用苯乙烯作为热交联基团，交联后具有良好的抗溶剂性，引入非共轭长链醚氧键有利于降低交联温度，结构中三苯胺和芴形成的大 π 共轭平面结构作为空穴传输单元，从而使交联后的空穴传输层具有高的空穴传输和空穴注入性能；而引入刚性平面萘基团可以进一步提高材料的空穴迁移性能。

[0028] 本发明空穴传输材料含有的热交联苯乙烯基团，具有良好的溶解性，在经过交联聚合之后，形成不溶于有机溶剂的薄膜，用于量子点电致发光器件中，不受上层溶剂的影响，同时还有助于提高器件的效率和寿命，可用于印刷型量子点电致发光二极管中，具有较大的应用前景。

附图说明

[0029] 图1示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料(化合物1)交联后分别在氯苯、甲苯、茚满、环己基苯、辛烷溶剂淋洗前后的吸收光谱的曲线图；

[0030] 图2示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料(化合物1-6)单空穴型器件I-V曲线。

[0031] 图3示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件结构示意图。

[0032] 图4示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件电流效率。

[0033] 图5示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件EQE曲线图。

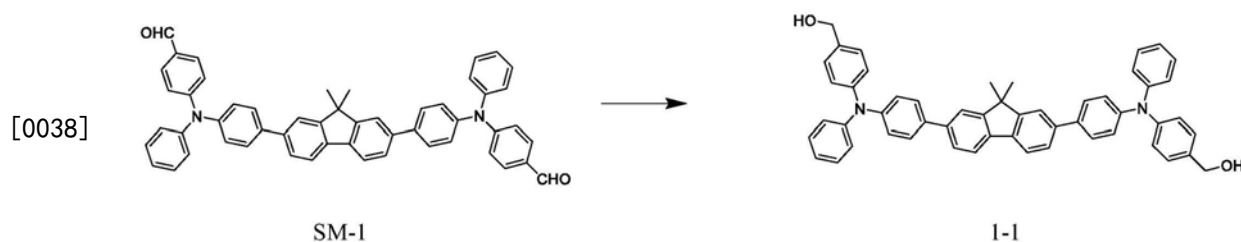
[0034] 图6示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件电致发光光谱示意图。

具体实施方式

[0035] 三苯胺是常用的空穴传输基团,其具有高的空穴迁移特性;芴为平面型基团,有利于分子间的堆积,有利于分子间的空穴传输;其刚性平面萘基团可以进一步提高材料的空穴迁移性能;苯乙烯基团易加热交联形成稳固纳米网状结构,鉴于以上的考虑,本发明设计合成了可用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料。

[0036] 下面通过具体实施例对本发明做进一步详述,以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0037] 实施例1中间体化合物1-1的合成



[0039] 称取原料1 (SM-1) 1.47g (2mmol) 于100mL两颈圆底烧瓶中,加入40mL无水四氢呋喃,在0℃氮气保护下,用恒压滴液漏斗缓慢加入2.4mL浓度为2.4M的LiAlH₄的四氢呋喃溶液。置于0℃下搅拌7h后,转为室温下搅拌15min。加入15mL的无水甲醇淬灭反应至体系无气泡放出,旋干溶剂后,将粗产品拌硅胶柱层析分离,淋洗剂为乙酸乙酯/正己烷混合溶剂,得到纯产品1.33g,产率90%,产物检测数据如下:

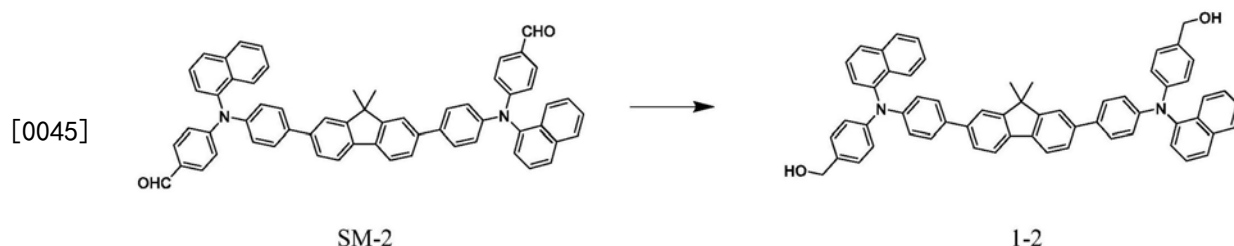
[0040] 质谱 (m/z) : 741.3 (M⁺)

[0041] 元素分析: C₅₃H₄₄N₂O₂

[0042] 理论值 (%) : C, 89.79; H, 6.26; N, 3.95.

[0043] 实测值 (%) : C, 89.72; H, 6.33; N, 3.95.

[0044] 实施例2中间体化合物1-2的合成



[0046] 称取原料2 (SM-2) 1.67g (2mmol) 于100mL两颈圆底烧瓶中,加入40mL无水四氢呋喃,在0℃氮气保护下,用恒压滴液漏斗缓慢加入2.4mL浓度为2.4M的LiAlH₄的四氢呋喃溶液。置于0℃下搅拌7h后,转为室温下搅拌15min。加入15mL的无水甲醇淬灭反应至体系无气泡放出,旋干溶剂后,将粗产品拌硅胶柱层析分离,淋洗剂为乙酸乙酯/正己烷混合溶剂,得到纯产品1.43g,产率85%,产物检测数据如下:

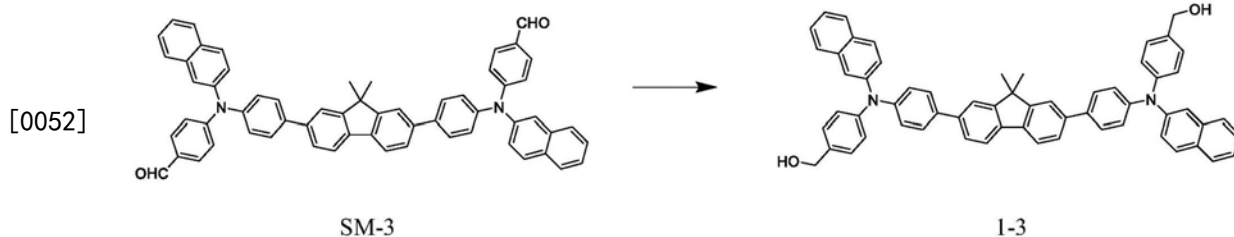
[0047] 质谱 (m/z) : 841.4 (M⁺)

[0048] 元素分析: C₆₁H₄₈N₂O₂

[0049] 理论值 (%) : C, 90.56; H, 5.98; N, 3.46.

[0050] 实测值 (%) : C, 90.49; H, 6.01; N, 3.50.

[0051] 实施例3中间体化合物1-3的合成



[0053] 称取原料3 (SM-3) 1.67g (2mmol) 于100mL两颈圆底烧瓶中,加入40mL无水四氢呋喃,在0℃氮气保护下,用恒压滴液漏斗缓慢加入2.4mL浓度为2.4M的LiAlH₄的四氢呋喃溶液。置于0℃下搅拌7h后,转为室温下搅拌15min。加入15mL的无水甲醇淬灭反应至体系无气泡放出,旋干溶剂后,将粗产品拌硅胶柱层析分离,淋洗剂为乙酸乙酯/正己烷混合溶剂,得到纯产品1.46g,产率87%,产物检测数据如下:

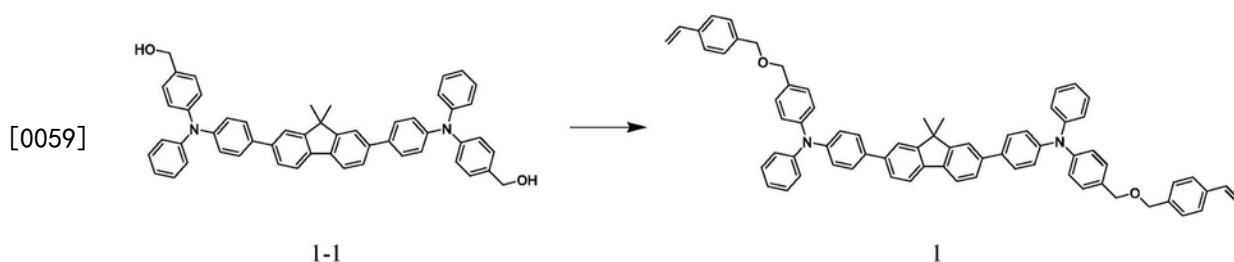
[0054] 质谱(m/z): 841.4 (M⁺)

[0055] 元素分析: C₆₁H₄₈N₂O₂

[0056] 理论值(%): C, 90.56; H, 5.98; N, 3.46.

[0057] 实测值(%): C, 90.51; H, 6.02; N, 3.47.

[0058] 实施例4化合物1的合成



[0060] 称取NaH 0.18g (4.6mmol) 和中间体化合物1-1 1.1g (1.5mmol) 于三颈烧瓶中,加入30mL无水N,N-二甲基甲酰胺,在室温氮气保护下搅拌3h,转为0℃下搅拌10min,通过注射器将1-氯甲基-4-乙烯基苯0.72mL (4.6mmol) 缓慢逐滴加入,搅拌15min后转为60℃后搅拌过夜。冷却后,用甲醇淬灭反应,加入二氯甲烷后以150mL (50mL×3) 水萃取,有机相用无水硫酸镁干燥后旋干溶剂。将粗产品拌硅胶柱层析分离,淋洗剂为二氯甲烷/正己烷混合溶剂。得到纯产品1.09g,产率75%,产物检测数据如下:

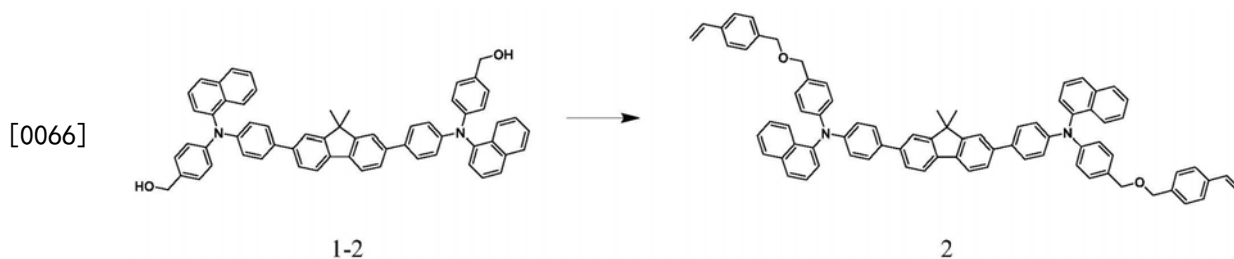
[0061] 质谱(m/z): 973.5 (M⁺)

[0062] 元素分析: C₇₁H₆₀N₂O₂

[0063] 理论值(%): C, 90.60; H, 6.42; N, 2.98.

[0064] 实测值(%): C, 90.56; H, 6.50; N, 2.94.

[0065] 实施例5化合物2的合成



[0067] 称取NaH 0.18g (4.6mmol) 和中间体1-2 1.26g (1.5mmol) 于三颈烧瓶中,加入30mL

无水N,N-二甲基甲酰胺,在室温氮气保护下搅拌3h,转为0℃下搅拌10min,通过注射器将1-氯甲基-4-乙烯基苯0.72mL (4.6mmol) 缓慢逐滴加入,搅拌15min后转为60℃后搅拌过夜。冷却后,用甲醇淬灭反应,加入二氯甲烷后以150mL (50mL×3) 水萃取,有机相用无水硫酸镁干燥后旋干溶剂。将粗产品拌硅胶柱层析分离,淋洗剂为二氯甲烷/正己烷混合溶剂。得到纯产品0.93g,产率58%,产物检测数据如下:

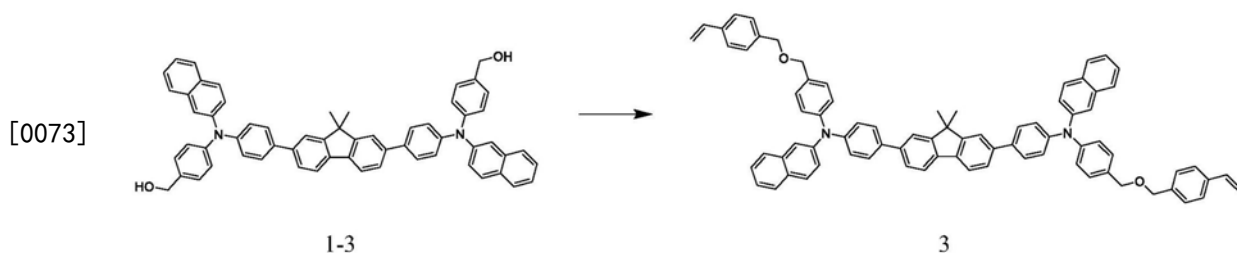
[0068] 质谱(m/z):1073.5 (M⁺)

[0069] 元素分析:C₇₉H₆₄N₂O₂

[0070] 理论值(%):C,91.12;H,6.19;N,2.69.

[0071] 实测值(%):C,91.02;H,6.24;N,2.74.

[0072] 实施例6化合物3的合成



[0074] 称取NaH 0.18g (4.6mmol) 和中间体1-3 1.26g (1.5mmol) 于三颈烧瓶中,加入30mL 无水N,N-二甲基甲酰胺,在室温氮气保护下搅拌3h,转为0℃下搅拌10min,通过注射器将1-氯甲基-4-乙烯基苯0.72mL (4.6mmol) 缓慢逐滴加入,搅拌15min后转为60℃后搅拌过夜。冷却后,用甲醇淬灭反应,加入二氯甲烷后以150mL (50mL×3) 水萃取,有机相用无水硫酸镁干燥后旋干溶剂。将粗产品拌硅胶柱层析分离,淋洗剂为二氯甲烷/正己烷混合溶剂。得到纯产品0.83g,产率52%,产物检测数据如下:

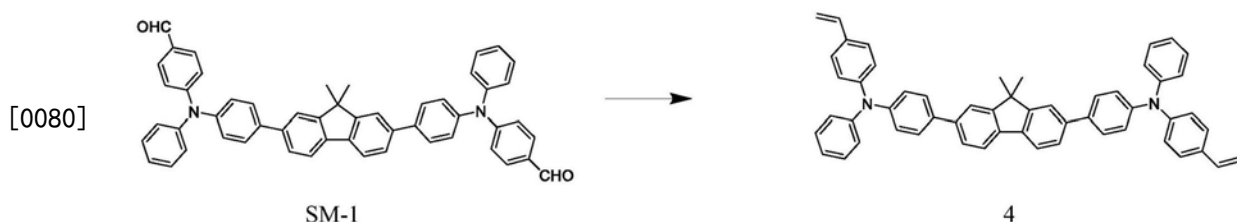
[0075] 质谱(m/z):1073.5 (M⁺)

[0076] 元素分析:C₇₉H₆₄N₂O₂

[0077] 理论值(%):C,91.12;H,6.19;N,2.69.

[0078] 实测值(%):C,91.11;H,6.21;N,2.68.

[0079] 实施例7化合物4的合成



[0081] 称取原料1 (SM-1) 2g (2.7mmol) 溶解于20mL的四氢呋喃中,室温下,在氩气环境中加入到4.4mL的正丁基锂中。经过2个小时的混合,称取2.5g的三苯基甲基溴化磷溶解于15mL的四氢呋喃中,逐滴加入到以上的混合溶剂中。在室温下,反应混合物搅拌过夜,然后利用水萃取。有机层利用盐水冲洗三次,在Na₂SO₄上干燥,之后进行过滤浓缩。采用硅胶柱层析法对粗品进行纯化,淋洗剂为二氯甲烷:乙酸乙酯混合液,得到纯产品1.66g,产率84%,产物检测数据如下:

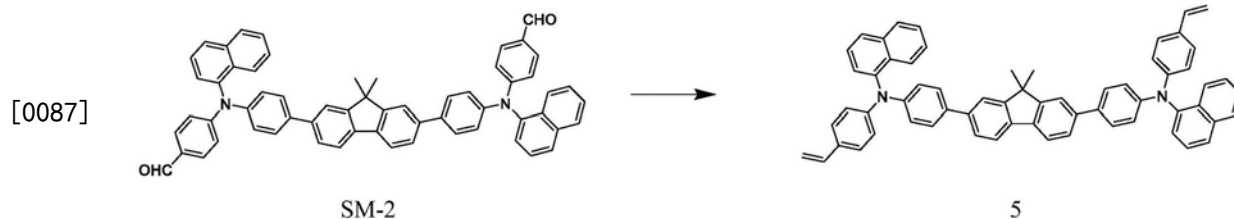
[0082] 质谱(m/z):733.4 (M⁺)

[0083] 元素分析: C₅₅H₄₄N₂

[0084] 理论值(%) : C, 90.13; H, 6.05; N, 3.82.

[0085] 实测值(%) : C, 90.10; H, 6.07; N, 3.83.

[0086] 实施例8化合物5的合成



[0088] 称取原料2 (SM-2) 2.26g (2.7mmol) 溶解于30mL的四氢呋喃中, 室温下, 在氩气环境中加入到4.4mL的正丁基锂中。经过2个小时的混合, 称取2.5g的三苯基甲基溴化磷溶解于15mL的四氢呋喃中, 逐滴加入到以上的混合溶剂中。在室温下, 反应混合物搅拌过夜, 然后利用水萃取。有机层利用盐水冲洗三次, 在Na₂SO₄上干燥, 之后进行过滤浓缩。采用硅胶柱层析法对粗品进行纯化, 淋洗剂为二氯甲烷: 乙酸乙酯混合液, 得到纯产品1.42g, 产率63%, 产物检测数据如下:

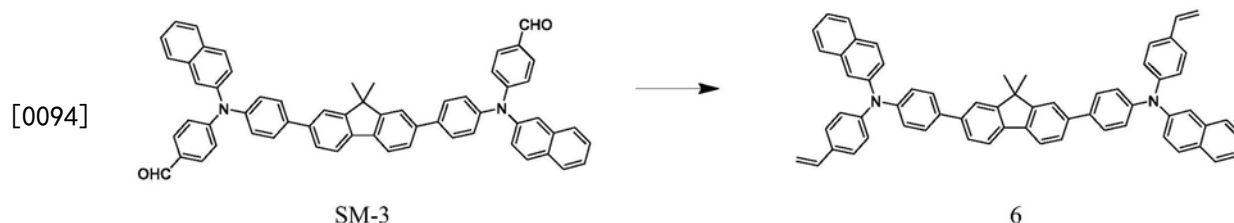
[0089] 质谱 (m/z) : 833.4 (M⁺)

[0090] 元素分析: C₆₃H₄₈N₂

[0091] 理论值(%) : C, 90.83; H, 5.81; N, 3.36.

[0092] 实测值(%) : C, 90.80; H, 5.85; N, 3.35.

[0093] 实施例9化合物6的合成



[0095] 称取原料3 (SM-3) 2.26g (2.7mmol) 溶解于30mL的四氢呋喃中, 室温下, 在氩气环境中加入到4.4mL的正丁基锂中。经过2个小时的混合, 称取2.5g的三苯基甲基溴化磷溶解于15mL的四氢呋喃中, 逐滴加入到以上的混合溶剂中。在室温下, 反应混合物搅拌过夜, 然后利用水萃取。有机层利用盐水冲洗三次, 在Na₂SO₄上干燥, 之后进行过滤浓缩。采用硅胶柱层析法对粗品进行纯化, 淋洗剂为二氯甲烷: 乙酸乙酯混合液, 得到纯产品1.26g, 产率56%, 产物检测数据如下:

[0096] 质谱 (m/z) : 833.4 (M⁺)

[0097] 元素分析: C₆₃H₄₈N₂

[0098] 理论值(%) : C, 90.83; H, 5.81; N, 3.36.

[0099] 实测值(%) : C, 90.83; H, 5.84; N, 3.33.

[0100] 实施例10化合物1-6的抗溶剂侵蚀性能的研究

[0101] 图1示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料(化合物1)交联后分别在氯苯、甲苯、茚满、环己基苯、辛烷溶剂淋洗前后的吸收光谱的曲线图。

[0102] 表1示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料(化合物1-6)薄膜完全交联所需最低交联条件汇总。

[0103] 对化合物1-6薄膜分别进行交联固化,研究了交联固化后薄膜对如下常规溶剂的抗侵蚀性能:氯苯、甲苯、茚满、环己基苯、辛烷,通过化合物1-6薄膜在石英基底上的吸收强度在上述有机溶剂淋洗前后的变化来表征根据本发明的示例性实施例的抗溶剂侵蚀能力,如图1所示,根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料(化合物1)在交联固化后对这些常用的有机溶剂均具有较好的抗侵蚀性能,紫外-可见吸收光谱由Perkin-Elmer Lambda 750紫外分光光度计测得。

[0104] 如表1所示,根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1具有更低的交联温度和更短的交联时间,且化合物1-6的最低交联条件表现出一定的规律:随着萘基团的引入,交联温度提高;随着交联基团链长的增长,交联温度与时间更低。

[0105] 表1化合物1-6薄膜完全交联所需最低条件汇总。

[0106]		化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5	化合物 6
	交联温度	170℃	180℃	180℃	180℃	200℃	200℃
	交联时间	30 分钟	30 分钟	30 分钟	45 分钟	60 分钟	60 分钟

[0107] 实施例11化合物1-6电化学性能研究

[0108] 通过紫外线光电子能谱(UPS)测定化合物1-6交联后薄膜的HOMO能级。HOMO能级测定由开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscopy, KFM),仪器型号为Thermo ESCALAB 250XI,并采用空气中表面功函数稳定的金属金作为参考,进而标定测试探针的实际功函。具体实施分别将化合物1-6配制成溶液,再旋涂在导电ITO电极上,分别进行交联固化,各化合物交联固化条件参见实施例10。测出化合物1-6HTL膜的HOMO能级分别为-5.6eV, -5.5eV, -5.5eV, -5.6eV, -5.5eV, -5.5eV,表明根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料(化合物1-6)都具有相似的HOMO能级,且有利于阳极的空穴注入。

[0109] 实施例12化合物1-6迁移率性能研究

[0110] 图2示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料(化合物1-6)单空穴型器件I-V曲线。

[0111] 具体实施分别在ITO电极上旋涂的方式形成阳极修饰层PEDOT:PSS,干燥退火;分别旋涂化合物1-6,分别交联聚合;旋涂15mg/ml正辛烷分散的红光量子点发光层(EML),退火干燥;最后在 5×10^{-4} Pa的真空条件下采用真空蒸镀方法形成MoO₃电子阻挡层和铝电极。形成的单空穴型器件的结构为:ITO/PEDOT:PSS(30nm)/化合物1-6(35nm)/QDs(30nm)/MoO₃(10nm)/Al(100nm)。

[0112] 图2示出了不同空穴传输层的单空穴器件的电流密度-电压曲线,采用电脑控制的Keithley2400电源测得。如图2所示,化合物1-3分别制备单空穴型器件相同电压下电流明显比化合物4-6器件的电流高,表明适当的长链有利于分子的堆积排列,更加有利于空穴的传输;且引入萘基团的化合物2,3制备单空穴型器件相同电压下电流高于化合物1,化合物5,6制备单空穴型器件相同电压下电流高于化合物4,表明萘基团的引入使得材料具有更高

的迁移率,使载流子在量子点发光层中的注入更加平衡。

[0113] 实施例13量子点电致发光器件

[0114] 图3示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件结构示意图。图4示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件电流效率。图5示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件EQE曲线图。图6示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1制备的蓝光量子点器件电致发光光谱示意图。

[0115] 表2示出根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料化合物1-6制备的蓝光量子点器件电流效率、EQE、寿命。

[0116] 按照如下方法制作蓝光量子点器件:

[0117] (1) 清洗:用洗涤剂清洗ITO玻璃基片1的表面,用乙醇和丙酮超声以除去有机污染物,再用超纯水冲洗三次,用氮气吹干,再用氧等离子体(O-plasma)处理3min,得到洗净的ITO玻璃基片;

[0118] (2) 制备PEDOT:PSS空穴注入层:在步骤(1)洗净的ITO玻璃基片上,先旋涂PEDOT:PSS的水溶液,转入手套箱中130℃干燥15min;

[0119] (3) 制备空穴传输层:在步骤(2)得到的PEDOT:PSS层上旋涂化合物1-6其中一种的氯苯溶液,然后分别根据实施例10所述交联条件进行交联;

[0120] (4) 制备量子点发光层:将步骤(3)得到的化合物1空穴传输层上分别旋涂15mg/ml的辛烷分散的蓝光量子点溶液,然后100℃退火10分钟;

[0121] (5) 制备氧化锌(ZnMgO)电子传输层:配制浓度为25mg/mL的乙醇分散的ZnMgO溶液,然后将上述配置的溶液旋涂到步骤(4)所得的量子点发光层层上;

[0122] (6) 将步骤(5)得到的片子置于真空蒸镀室,真空蒸镀金属银(Ag),制得 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 面积量子点发光器件;

[0123] (7) 将步骤(6)得到的片子置于手套箱中,通过玻璃盖板使用UV固化胶进行薄膜封装。

[0124] 以根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料的化合物1-6作为上述量子点发光器件的空穴传输层,所述量子点发光器件的结构为:ITO/PEDOT:PSS(30nm)/化合物1-6/QDs(30nm)/ZnO(50nm)/Al(100nm),如图3所示。电致发光器件表征:电致发光亮度用日本制造的Spectra Scan PR655测得。器件的电压、电流密度和亮度关系曲线采用电脑控制的Keithley 2400电源测得。使用寿命测试仪(Polaronix M6000)在恒流模式下测量器件的寿命。

[0125] 以蓝光量子点为发光层制备的器件检测数据如表2所示。

[0126] 表2分别采用化合物1-6的器件检测数据

[0127]	器件	HTL	$CE_{\max} [\text{cd A}^{-1}]$	$EQE_{\max} [\%]$	T_{50} ($L_0=1000 \text{ cd/m}^2$)
		1	9.82	11.82	4.6 h
		2	10.37	12.37	4.8 h
		3	10.83	13.34	5.3 h
		4	7.95	10.11	2.9 h
		5	8.96	10.98	3.3 h
		6	9.37	11.37	3.6 h

[0128] CE: 电流效率; PE: 功率效率; EQE: 外量子效率; T_{50} : 半衰期。

[0129] 从表2可以看出, 以化合物2、3为空穴传输层制备的蓝光QLED器件, 具有更高的电流密度和最大外量子效率。同时化合物3制备的量子点器件的寿命达5.3小时, 具有更长的寿命, 说明根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料能够有效的提高器件性能和寿命。

[0130] 通过总结和回顾, 与传统的空穴传输材料不同的是, 根据本发明的示例性实施例的一类新型的用于QLEDs的高迁移率热交联空穴传输材料具有低交联温度和短交联时间的特点, 可以更有效地节能; 而且材料合适的HOMO能级和高的空穴迁移率, 进一步提高空穴从阳极中的注入, 实现QLED器件电荷注入平衡更易; 交联固化后的薄膜良好的抗溶剂特性, 为后续实现高效率, 长寿命印刷量子点器件奠定基础。

[0131] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点, 其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施, 并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。

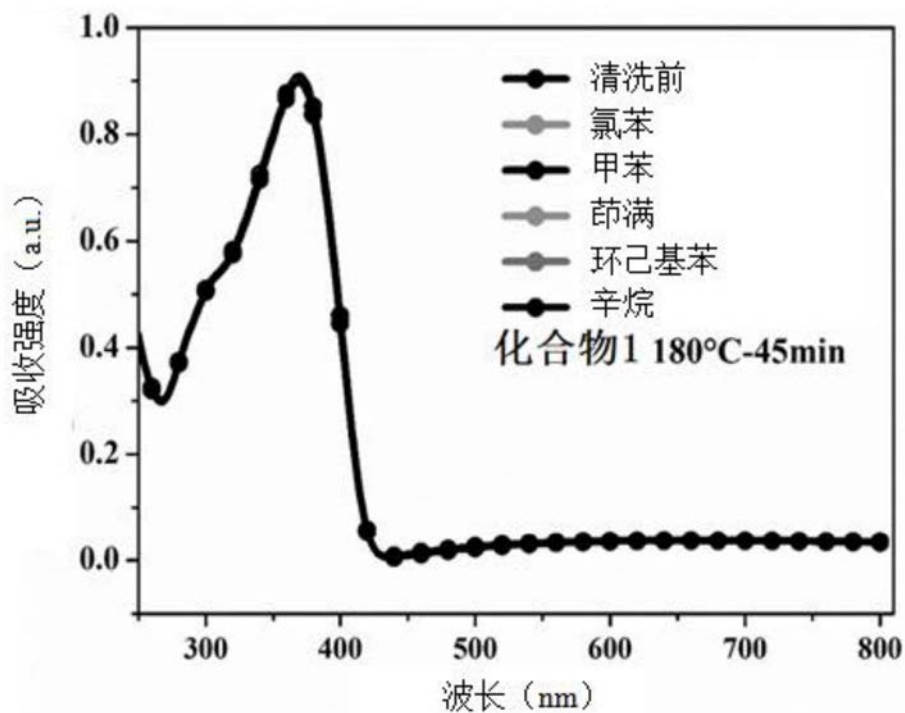


图1

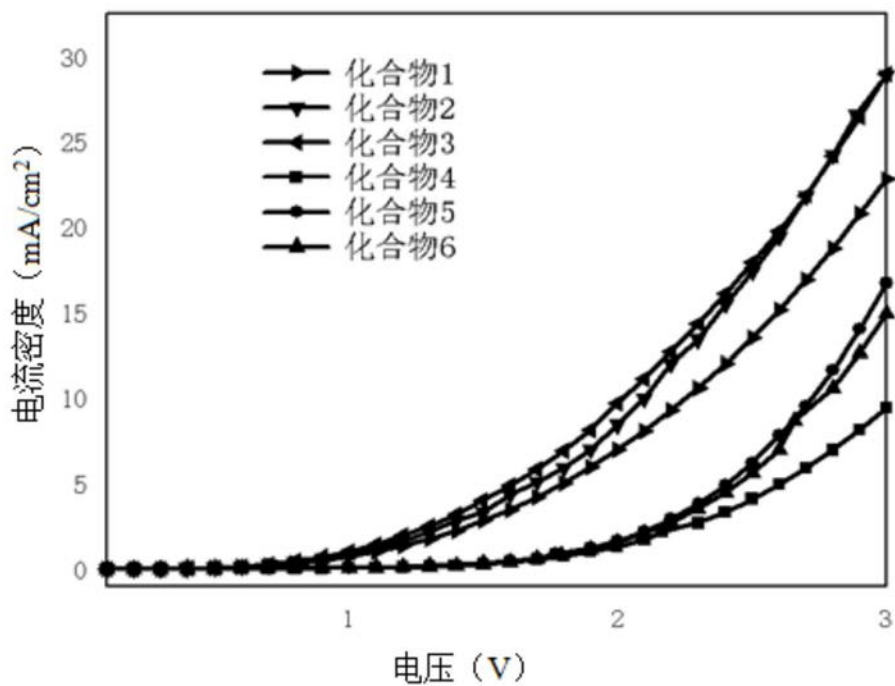


图2

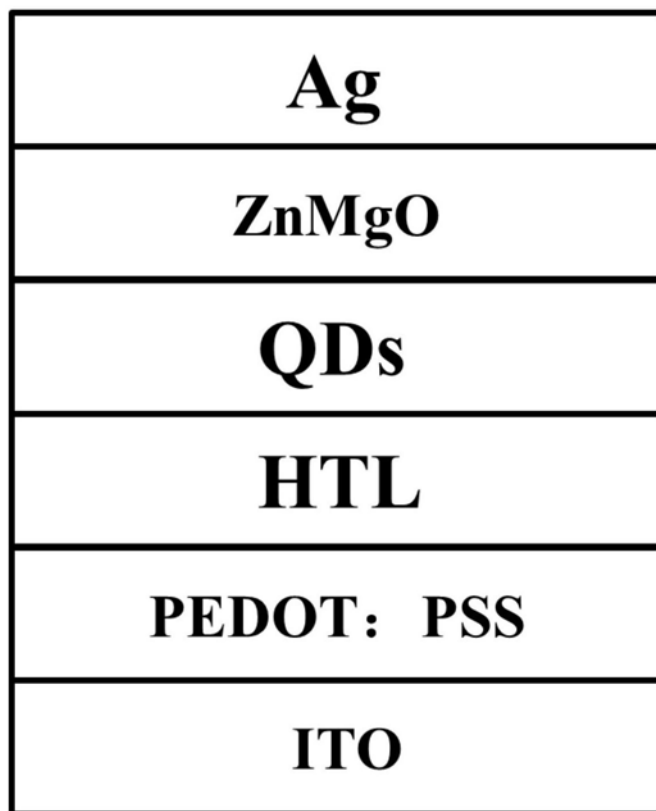


图3

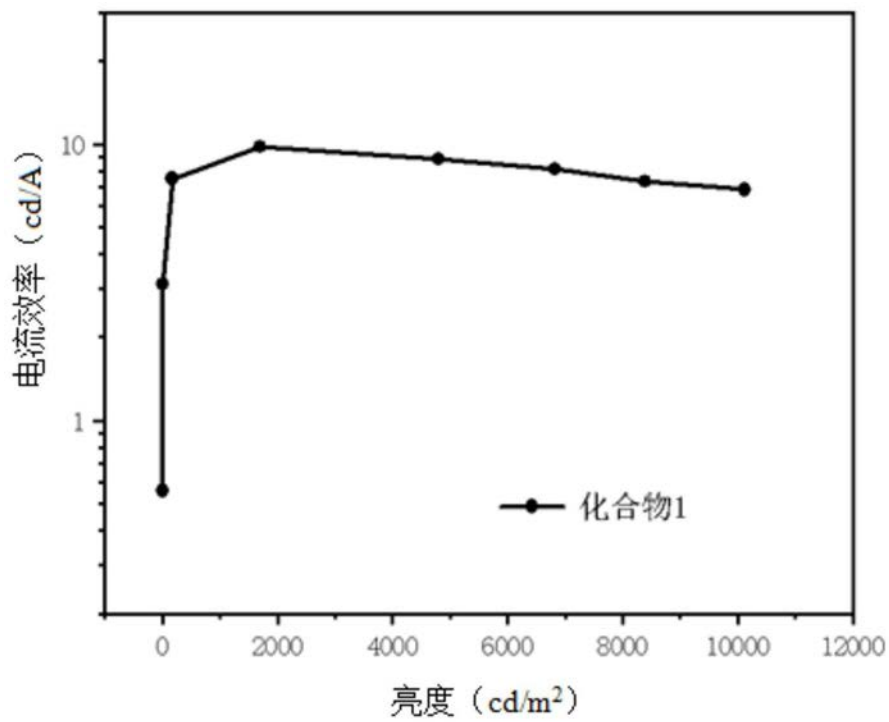


图4

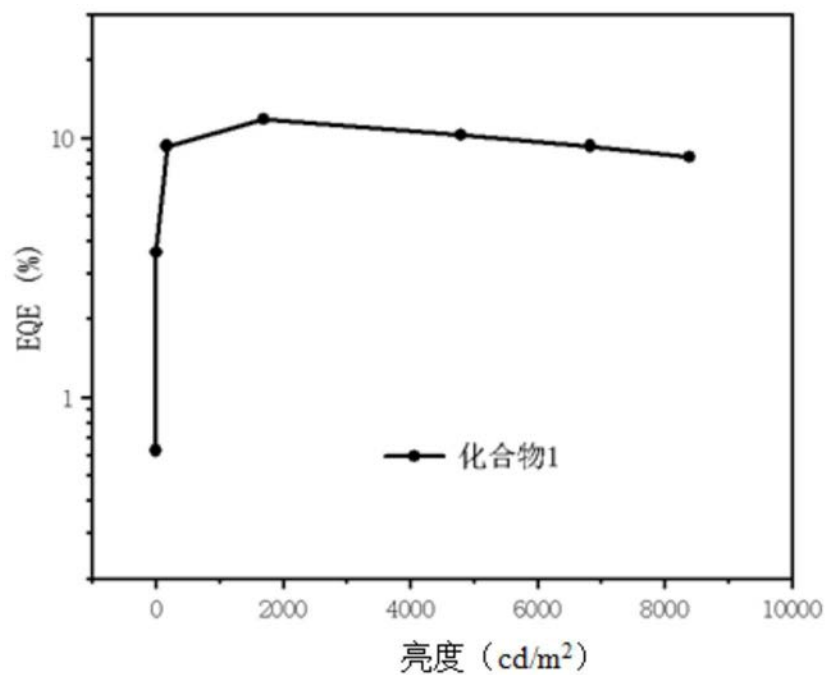


图5

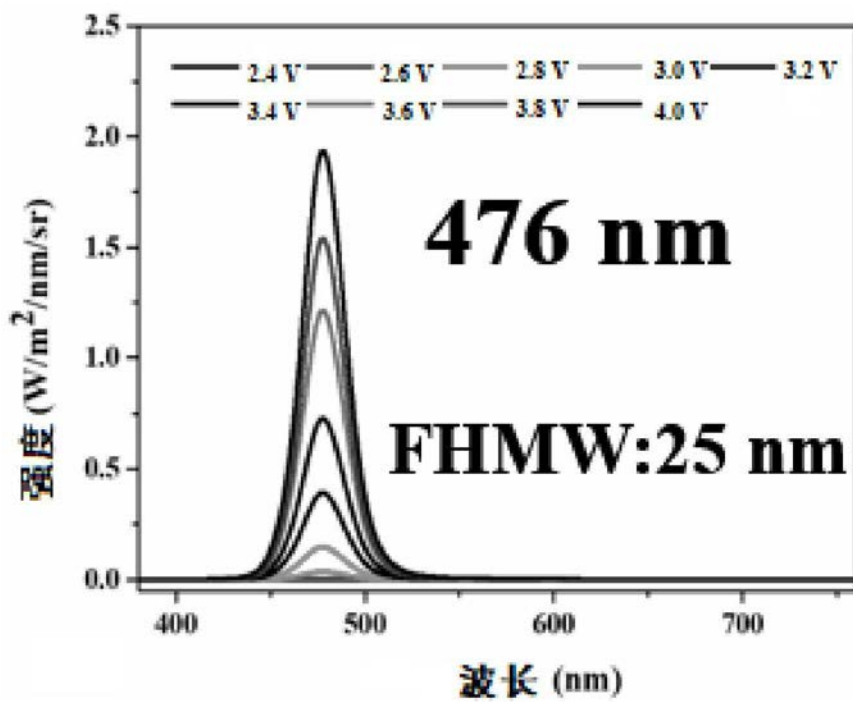
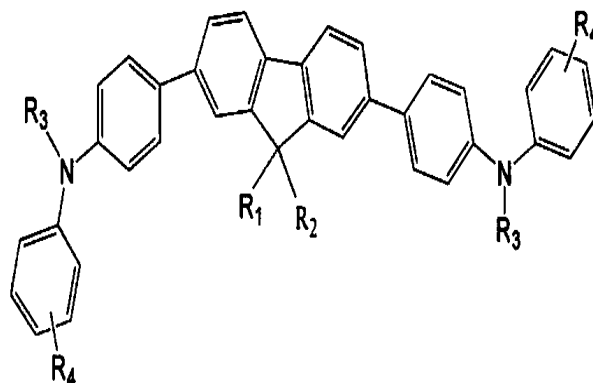


图6

专利名称(译)	一种空穴传输材料及其应用		
公开(公告)号	CN111416050A	公开(公告)日	2020-07-14
申请号	CN202010298550.1	申请日	2020-04-16
[标]发明人	苏文明 谢黎明 刘扬		
发明人	苏文明 谢黎明 刘扬		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00 H01L51/56		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种空穴传输材料及其应用，该空穴传输材料包括通式I所示化合物，式中，R₁、R₂分别各自选自C₁-C₃₀烷基；R₃为苯基或取代苯基、萘基或取代萘基中的一种；R₄为或R₆，其中，R₅为苯基或取代苯基，且当为R₅为取代苯基时，R₆连接在的苯环上，m、n各自选自1~10的整数；R₆为乙烯基。该空穴传输材料的结构中采用苯乙烯作为热交联基团，交联后具有良好的抗溶剂性，引入非共轭长链醚氧键有利于降低交联温度，三苯胺和芴形成的大π共轭平面结构作为空穴传输单元，从而使交联后的空穴传输层具有高的空穴传输和空穴注入性能；而引入刚性平面萘基团可以进一步提高材料的空穴迁移性能，该材料可用于印刷型量子点电致发光二极管中，具有较大的应用前景。



I,