



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115295736 B

(45) 授权公告日 2024.03.19

(21) 申请号 202210922112.7

H10K 85/60 (2023.01)

(22) 申请日 2022.08.02

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 110526931 A, 2019.12.03

申请公布号 CN 115295736 A

CN 102386330 A, 2012.03.21

CN 106047337 A, 2016.10.26

(43) 申请公布日 2022.11.04

KR 20160117823 A, 2016.10.11

(73) 专利权人 苏州大学

审查员 李莹

地址 215137 江苏省苏州市相城区济学路8号

(72) 发明人 唐建新 唐艳青 周经雄 李艳青 曾馨逸

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

专利代理师 孙周强 陶海锋

(51) Int. Cl.

H10K 50/11 (2023.01)

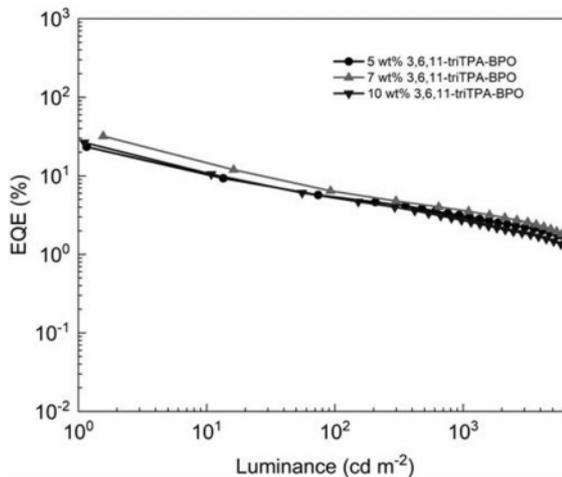
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

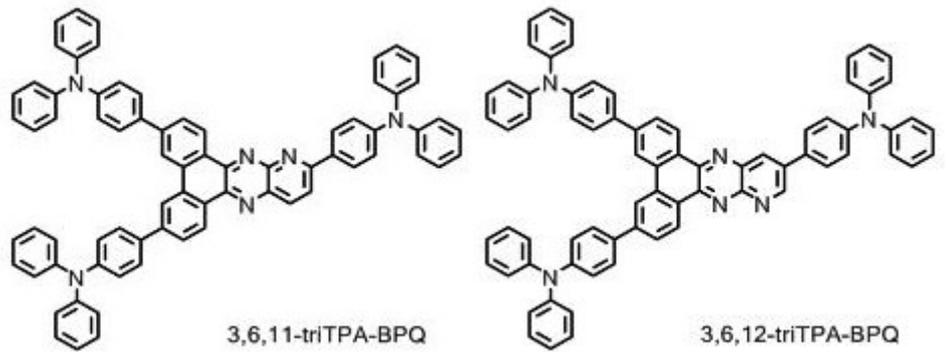
一种高效率橙红色电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种高效率橙红色电致发光器件,结构为阳极(ITO)/空穴注入层/空穴传输层/激子阻挡层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极,其中发光层由喹喔啉荧光材料掺杂主体材料制备。本发明以两种新的喹喔啉荧光材料分别为掺杂客体制备的OLED,分别实现了32.0%和19.9%较高的EQE。



1. 一种橙红色电致发光器件,其特征在于:所述橙红色电致发光器件的发光层由喹喔啉荧光材料掺杂主体材料制备;所述喹喔啉荧光材料为3,6,11-triTPA-BPQ或3,6,12-triTPA-BPQ;3,6,11-triTPA-BPQ、3,6,12-triTPA-BPQ的化学结构式如下所示:



2. 根据权利要求1所述橙红色电致发光器件,其特征在于,喹喔啉荧光材料的掺杂浓度为5~13wt%。

3. 根据权利要求1所述橙红色电致发光器件,其特征在于,所述发光层的厚度为10~30nm。

4. 根据权利要求1所述橙红色电致发光器件,其特征在于,所述橙红色电致发光器件包括阳极、空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极。

5. 根据权利要求1所述橙红色电致发光器件,其特征在于,主体材料为4,4'-N,N'-二吡唑基联苯。

6. 权利要求1所述橙红色电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤,在阳极上依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极,得到橙红色电致发光器件。

7. 根据权利要求6所述橙红色电致发光器件的制备方法,其特征在于,空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极在真空蒸镀腔内制备。

8. 权利要求1所述橙红色电致发光器件在提高橙红色电致发光器件效率中的应用。

9. 权利要求1所述橙红色电致发光器件在制备有机电致发光装置中的应用。

一种高效率橙红色电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,尤其涉及一种可工业化、效率高的橙红光热激活延迟荧光材料及其电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)由于其重量轻、响应时间短以及可柔性设计等优势成为了显示和照明领域的热点。传统荧光材料中,只有激发的单线态能进行辐射跃迁发射,因此最大内部量子效率仅为25%,这极大地限制了OLED器件效率的提升。电致发光器件包括阳极、空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极,发光层对器件的效率有关键影响。目前,蓝色和绿色发光器件的效率超过30%,但受到能隙定律的限制,红色器件的发展还远远落后。因此,高效率的橙红光器件成为有机电致发光领域亟需解决的关键问题。

发明内容

[0003] 本发明公开了一种喹喔啉化合物掺杂的电致发光器件,用以解决红光热激活延迟荧光材料效率低的难题,掺杂发光层制备的OLEDs,实现的EQE分别高达32.0%和19.9%。

[0004] 本发明采用如下技术方案:

[0005] 一种高效率橙红色电致发光器件,其发光层由喹喔啉荧光材料掺杂主体材料制备。所述喹喔啉荧光材料为3,6,11-triTPA-BPQ或3,6,12-triTPA-BPQ;喹喔啉荧光材料的掺杂浓度为5~13wt%。优选的,喹喔啉荧光材料为3,6,11-triTPA-BPQ时,喹喔啉荧光材料的掺杂浓度为7~13wt%;喹喔啉荧光材料为3,6,12-triTPA-BPQ时,喹喔啉荧光材料的掺杂浓度为5~10wt%。其中,掺杂浓度指,客体材料占发光层材料的质量百分数。

[0006] 本发明高效率橙红色电致发光器件包括阳极、空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极。优选的,所述发光层的厚度为10~30nm;主体材料为4,4'-N,N'-二咔唑基联苯。所述高效率橙红色电致发光器件的制备方法为,在阳极上依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极,得到高效率橙红色电致发光器件。优选的,各层在真空蒸镀腔内制备,具体制备方法为常规技术。

[0007] 本发明公开了上述高效率橙红色电致发光器件在提高橙红色电致发光器件效率中的应用。或者在制备有机电致发光装置中的应用。

[0008] 作为优选,本发明公开的高效率橙红色电致发光器件中,氧化铟锡(ITO)用作阳极、双吡嗪并[2,3-f:2',3'-h]喹喔啉-2,3,6,7,10,11-己腈(HATCN)用作空穴注入层(HIL)、4,4'-(环己烷-1,1-二基)双(N,N'-二-对甲苯基苯胺)(TAPC)用作空穴传输层(HTL)、三苯胺化合物4,4',4"-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)用作激子阻挡层(EBL)、喹喔啉荧光材料作客体材料掺杂4,4'-N,N'-二咔唑基联苯(CBP)主体材料共同用作发光层(EML)、4,6-双(3,5-二(3-吡啶)基苯基)-2-甲基嘧啶(B3PYMPM)用作电子传输层(ETL)、氟化锂(LiF)用

作电子注入层(EIL)、铝(A1)用作阴极;进一步的,有机电致发光器件各层规格为:ITO/HATCN(10 nm)/TAPC(60 nm)/TCTA(10 nm)/CBP:TADF材料(X wt%)(20 nm)/B3PYMPM(45 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。

[0009] 基于本发明提供的喹喔啉荧光材料的OLED器件,具有低驱动电压,高发光亮度,高发光稳定性的优点,且掺杂器件的外量子效率EQE分别达到了32.0%和19.9%。对于本发明所述的基于热激活延迟荧光材料所形成的有机电致发光器件的制备方法以及其他原料没有特殊的限制。利用本发明所形成的有机薄膜具有高表面光滑性、化学物理性质稳定高发光效率和低浓度淬灭性质,所形成的有机电致发光器件性能优异。本发明提供的基于喹喔啉荧光材料的OLED,实现其EQE高达32%的目标;用以解决红光热激活延迟荧光材料效率低的难题;同时解决现有TADF材料合成制备步骤多,原料昂贵,合成及纯化工艺复杂,产率不高,难于大规模量产的问题。

附图说明

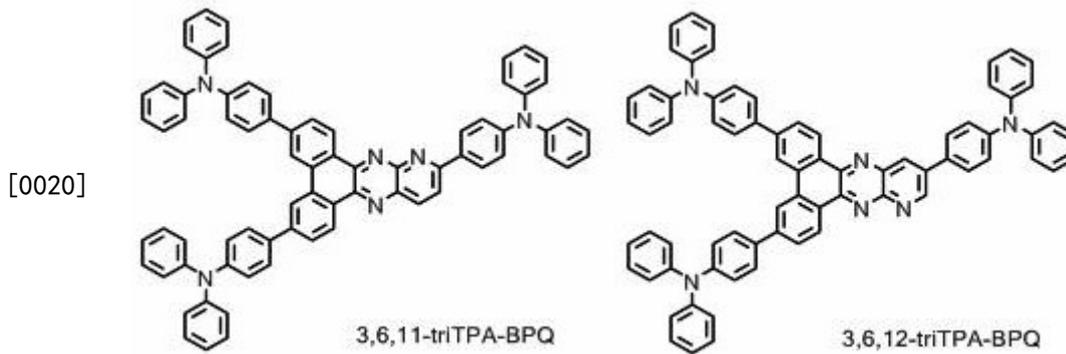
- [0010] 图1是实施例3,6,11-triTPA-BPQ器件的效率图。
[0011] 图2是实施例3,6,12-triTPA-BPQ器件的效率图。
[0012] 图3是本发明喹喔啉荧光材料的制备示意图。
[0013] 图4是实施例1制备所得的化合物3,6,11-triTPA-BPQ的核磁氢谱(400 MHz, CDCl_3)。
[0014] 图5是实施例1制备所得的化合物3,6,11-triTPA-BPQ的质谱。
[0015] 图6是实施例1制备所得的化合物3,6,12-triTPA-BPQ的核磁氢谱(400 MHz, CDCl_3)。
[0016] 图7是实施例1制备所得的化合物3,6,12-triTPA-BPQ的质谱。

具体实施方式

[0017] 本发明涉及的原料都为常规市售产品,具体操作方法以及测试方法为本领域常规方法;尤其基于本发明喹喔啉荧光材料的有机电致发光器件的具体制备过程以及各层材料为现有技术,比如真空蒸镀,真空度 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa,功能层沉积速率为2 Å/s,主体材料的沉积速率为1 Å/s,LiF层沉积速率为0.1 Å/s,A1的沉积速率8 Å/s。本发明的创造性在于提供新的具有非掺杂性质的热激活延迟荧光材料,掺杂主体材料作为有机电致发光器件的发光层。

[0018] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制

[0019] 本发明提供两种高效喹喔啉荧光材料3,6,11-triTPA-BPQ或3,6,12-triTPA-BPQ。结构式如下所示:



[0021] 实施例一 掺杂浓度为7 wt%的3,6,11-triTPA-BPQ为发光层的有机电致发光器件的制作与性能评价

[0022] 制作步骤如下:

[0023] (1) 玻璃阳极的预处理:选取带有氧化铟锡(ITO)膜作为透明电极的玻璃基板(3×3 mm);用乙醇将所述玻璃基板洗净后,再用UV-臭氧进行处理,得到预处理的玻璃基板;

[0024] (2) 真空蒸镀:在所述预处理的玻璃基板上用真空蒸镀法进行各层的真空蒸镀,将处理后的玻璃基板放入真空蒸镀腔内,真空度 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa,器件结构如下:ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (10 nm)/CBP:7 wt%3,6,11-triTPA-BPQ (20 nm)/B3PYMPM (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);具体各层蒸镀为常规技术;

[0025] (3) 器件封装:将制作好的有机电致发光器件密封在水氧浓度1 ppm以下的氮气氛围手套箱内,然后使用带有环氧型紫外线固化树脂玻璃质的密封盖盖住上述成膜基板并紫外固化进行密封;具体封装为常规技术。

[0026] 实施例二 掺杂浓度为10 wt%的3,6,11-triBr-BPQ为发光层的有机电致发光器件的制作与性能评价

[0027] 制作步骤如下:

[0028] (1) 玻璃阳极的预处理:选取带有氧化铟锡(ITO)膜作为透明电极的玻璃基板(3×3 mm);用乙醇将所述玻璃基板洗净后,再用UV-臭氧进行处理,得到预处理的玻璃基板;

[0029] (2) 真空蒸镀:在所述预处理的玻璃基板上用真空蒸镀法进行各层的真空蒸镀,将处理后的玻璃基板放入真空蒸镀腔内,真空度 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa,器件结构如下:ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (10 nm)/CBP:10 wt% 3,6,11-triTPA-BPQ (20 nm)/B3PYMPM (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);具体各层蒸镀为常规技术;

[0030] (3) 器件封装:将制作好的有机电致发光器件密封在水氧浓度1 ppm以下的氮气氛围手套箱内,然后使用带有环氧型紫外线固化树脂玻璃质的密封盖盖住上述成膜基板并紫外固化进行密封;具体封装为常规技术。

[0031] 实施例三 掺杂浓度为13 wt%的3,6,11-triTPA-BPQ为发光层的有机电致发光器件的制作与性能评价

[0032] 制作步骤如下:

[0033] (1) 玻璃阳极的预处理:选取带有氧化铟锡(ITO)膜作为透明电极的玻璃基板(3×3 mm);用乙醇将所述玻璃基板洗净后,再用UV-臭氧进行处理,得到预处理的玻璃基板;

[0034] (2) 真空蒸镀:在所述预处理的玻璃基板上用真空蒸镀法进行各层的真空蒸镀,将处理后的玻璃基板放入真空蒸镀腔内,真空度 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa,器件结构如下:ITO/HAT-CN (10

nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (10 nm)/CBP:13 wt% 3,6,11-triTPA-BPQ (20 nm)/B3PYMPM (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);具体各层蒸镀为常规技术;

[0035] (3) 器件封装:将制作好的有机电致发光器件密封在水氧浓度1 ppm以下的氮气氛围手套箱内,然后使用带有环氧型紫外线固化树脂玻璃质的密封盖盖住上述成膜基板并紫外固化进行密封;具体封装为常规技术。

[0036] 实施例四 掺杂浓度为5 wt%的3,6,12-triTPA-BPQ为发光层的有机电致发光器件的制作与性能评价

[0037] 制作步骤如下:

[0038] (1) 玻璃阳极的预处理:选取带有氧化铟锡(ITO)膜作为透明电极的玻璃基板(3×3 mm);用乙醇将所述玻璃基板洗净后,再用UV-臭氧进行处理,得到预处理的玻璃基板;

[0039] (2) 真空蒸镀:在所述预处理的玻璃基板上用真空蒸镀法进行各层的真空蒸镀,将处理后的玻璃基板放入真空蒸镀腔内,真空度 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa,器件结构如下:ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (10 nm)/CBP:5 wt% 3,6,12-triTPA-BPQ (20 nm)/B3PYMPM (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);具体各层蒸镀为常规技术;

[0040] (3) 器件封装:将制作好的有机电致发光器件密封在水氧浓度1 ppm以下的氮气氛围手套箱内,然后使用带有环氧型紫外线固化树脂玻璃质的密封盖盖住上述成膜基板并紫外固化进行密封;具体封装为常规技术。

[0041] 实施例五 掺杂浓度为7 wt%的3,6,12-triTPA-BPQ为发光层的有机电致发光器件的制作与性能评价

[0042] 制作步骤如下:

[0043] (1) 玻璃阳极的预处理:选取带有氧化铟锡(ITO)膜作为透明电极的玻璃基板(3×3 mm);用乙醇将所述玻璃基板洗净后,再用UV-臭氧进行处理,得到预处理的玻璃基板;

[0044] (2) 真空蒸镀:在所述预处理的玻璃基板上用真空蒸镀法进行各层的真空蒸镀,将处理后的玻璃基板放入真空蒸镀腔内,真空度 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa,器件结构如下:ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (10 nm)/CBP:7 wt% 3,6,12-triTPA-BPQ (20 nm)/B3PYMPM (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);具体各层蒸镀为常规技术;

[0045] (3) 器件封装:将制作好的有机电致发光器件密封在水氧浓度1 ppm以下的氮气氛围手套箱内,然后使用带有环氧型紫外线固化树脂玻璃质的密封盖盖住上述成膜基板并紫外固化进行密封;具体封装为常规技术。

[0046] 实施例六 掺杂浓度为10 wt%的3,6,12-triTPA-BPQ为发光层的有机电致发光器件的制作与性能评价

[0047] 制作步骤如下:

[0048] (1) 玻璃阳极的预处理:选取带有氧化铟锡(ITO)膜作为透明电极的玻璃基板(3×3 mm);用乙醇将所述玻璃基板洗净后,再用UV-臭氧进行处理,得到预处理的玻璃基板;

[0049] (2) 真空蒸镀:在所述预处理的玻璃基板上用真空蒸镀法进行各层的真空蒸镀,将处理后的玻璃基板放入真空蒸镀腔内,真空度 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa,器件结构如下:ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (10 nm)/CBP:10 wt% 3,6,12-triTPA-BPQ (20 nm)/B3PYMPM (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);具体各层蒸镀为常规技术;

[0050] (3) 器件封装:将制作好的有机电致发光器件密封在水氧浓度1 ppm以下的氮气氛

围手套箱内,然后使用带有环氧型紫外线固化树脂玻璃质的密封盖盖住上述成膜基板并紫外固化进行密封;具体封装为常规技术。

[0051] 以上器件唯一的区别在于喹啉啉荧光材料不同或者掺杂浓度不同,使用电脑控制的Keithley 2400型数字源表测量电流-电压特性。所述有机电致发光器件的发光性质是在外加直流电压变化的情况下进行测定的。器件性能见表1和图1、图2。

表 1 有机电致发光器件的发光性能

器件	开启电压 [V]	最大外量子效率 [%]	电致发光峰值 [nm]
7 wt% 3,6,11-triTPA-BPQ	2.7	23.3	572
10 wt% 3,6,11-triTPA-BPQ	2.5	32.0	576
13 wt% 3,6,11-triTPA-BPQ	2.4	26.4	578
5 wt% 3,6,12-triTPA-BPQ	2.8	14.0	568
7 wt% 3,6,12-triTPA-BPQ	2.7	19.9	574
10 wt% 3,6,12-triTPA-BPQ	2.5	17.7	578

[0052] 合成例 参见图3。

[0054] 3,6,11-triTPA-BPQ:将3,6-二溴菲醌(0.80 g, 2.18 mmol)和6-溴吡啶-2,3-二胺(0.45 g, 2.40 mmol)的混合物溶解在50 mL乙醇中。混合溶液在90℃、N₂气氛下回流6小时。沉淀物经过滤收集,用乙醇洗涤,得到纯化的3,6,11-triBr-BPQ(1.03 g, 1.99 mmol),无需进一步纯化。产率为91%。将3,6,11-triBr-BPQ (1.00 g, 1.93 mmol)、(4(二苯胺)苯基)硼酸(1.84 g, 6.26 mmol)、K₂CO₃ (0.79 g, 5.75 mmol)加入到60 mL的1,4-二氧六环和水(10/1,v/v)的混合物中。然后,在氮气气氛中添加Pd(PPh₃)₄ (67 mg, 0.058 mmol),90℃加热48 h后,将反应混合物冷却至室温。将本品倒入100 mL水中,用二氯甲烷(DCM)萃取。所得层在减压条件下蒸发,用DCM作洗脱液进一步柱层析纯化,得到橙色固体3,6,11-triTPA-BPQ (1.46 g, 1.39 mmol)。产率为70%。

[0055] 3,6,12-triTPA-BPQ:与3,6,11-triTPA-BPQ的制备过程相同,只是用5-溴吡啶-2,3-二胺(0.45 g, 2.40 mmol)代替了6-溴吡啶-2,3-二胺得到3,6,12-triBr-BPQ,然后反应得到橙色固体 3,6,12-triTPA-BPQ (1.53 g, 1.51 mmol)。产率为77%。

[0056] 图4是上述所得的化合物3,6,11-triTPA-BPQ的核磁氢谱;图5是上述所得的化合物3,6,11-triTPA-BPQ的质谱。图6是上述所得的化合物3,6,12-triTPA-BPQ的核磁氢谱;图7是上述所得的化合物3,6,12-triTPA-BPQ的质谱。

[0057] 本发明提供的基于该材料有机电致发光器件可发射橙红光(掺杂器件最大外量子效率分别可达32.0%和19.9%)。这些器件具有驱动电压低,发光稳定性好等优点。基于其的有机电致发光器件在照明和平板显示等领域具有巨大的应用前景和经济价值。

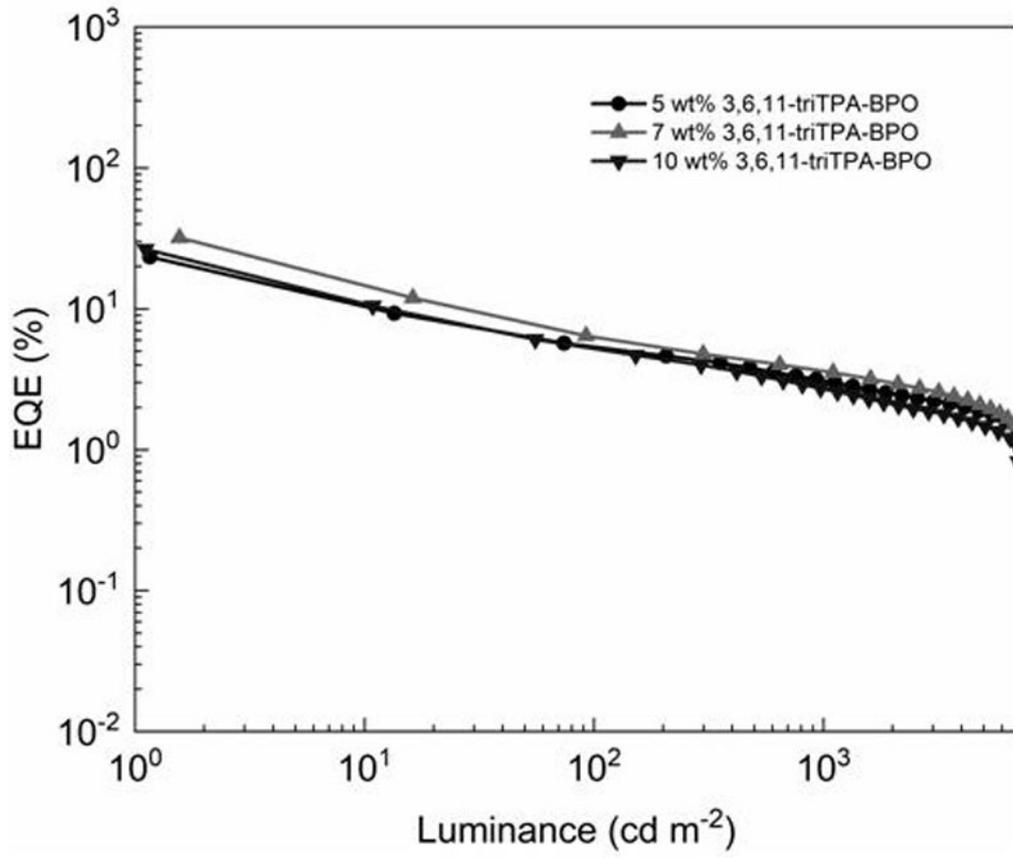


图1

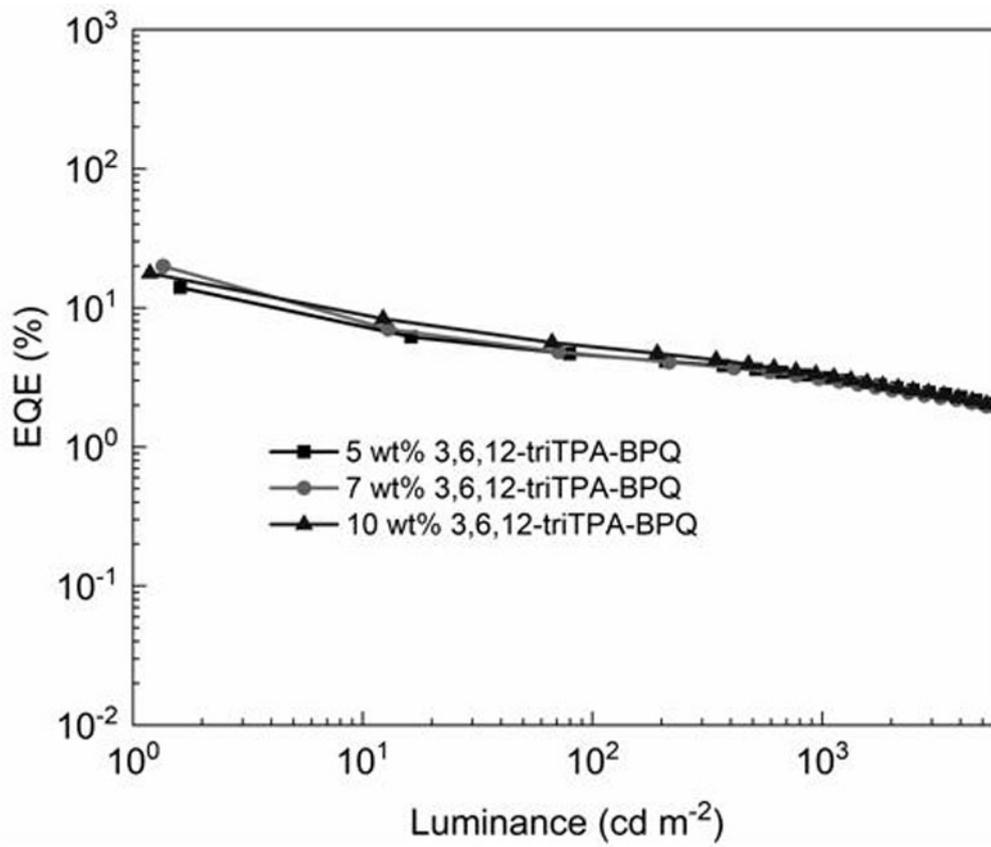


图2

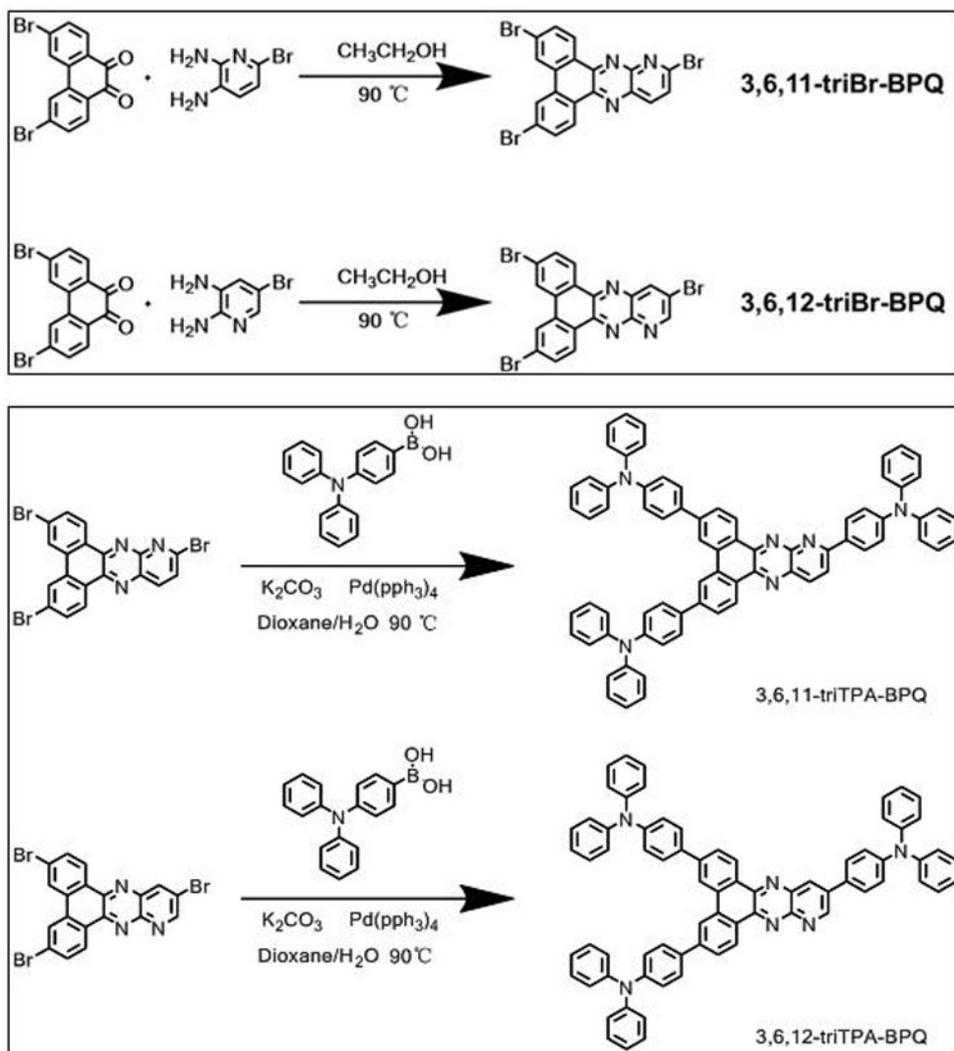


图3

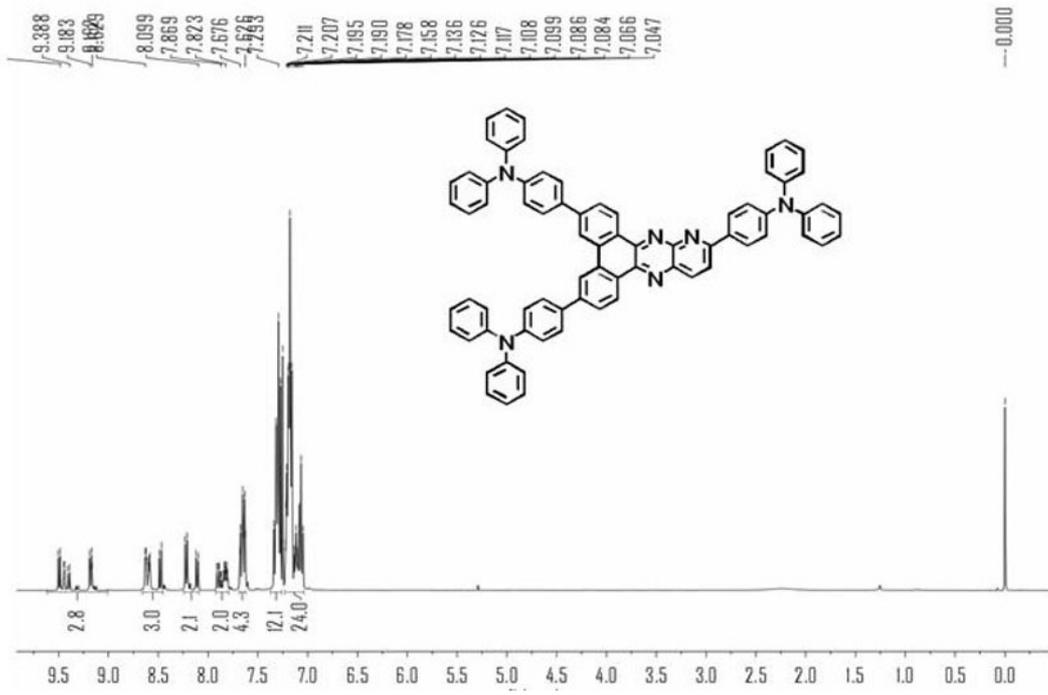


图4

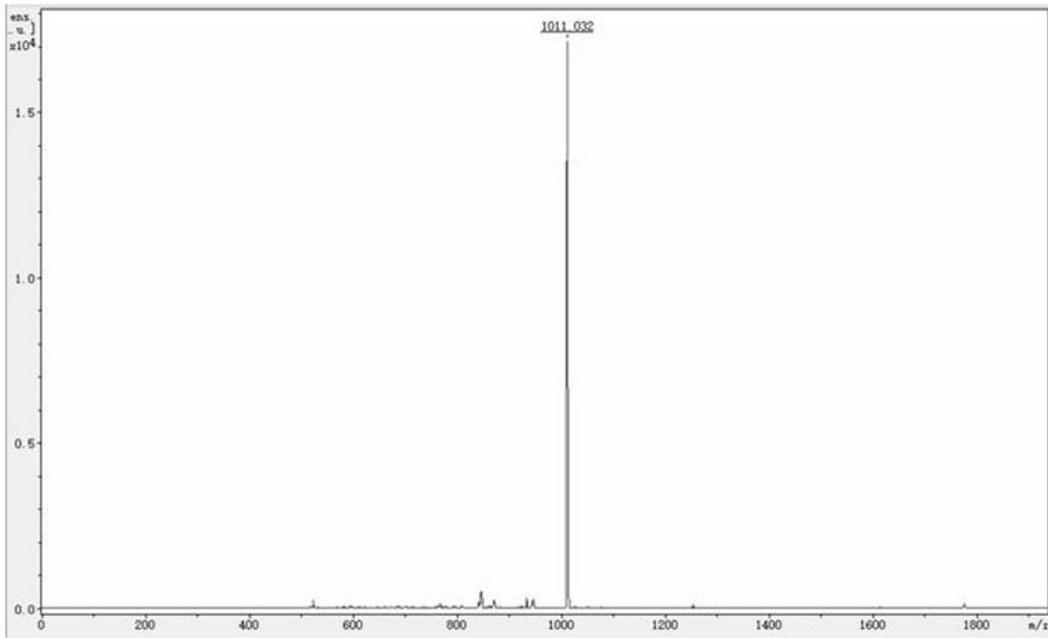


图5

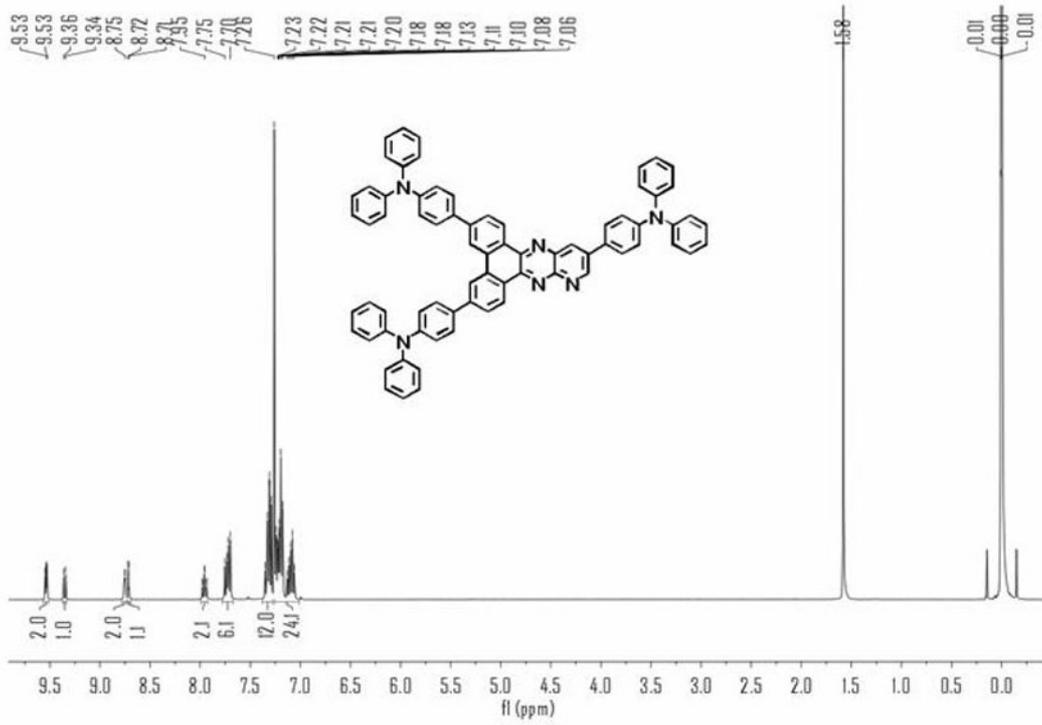


图6

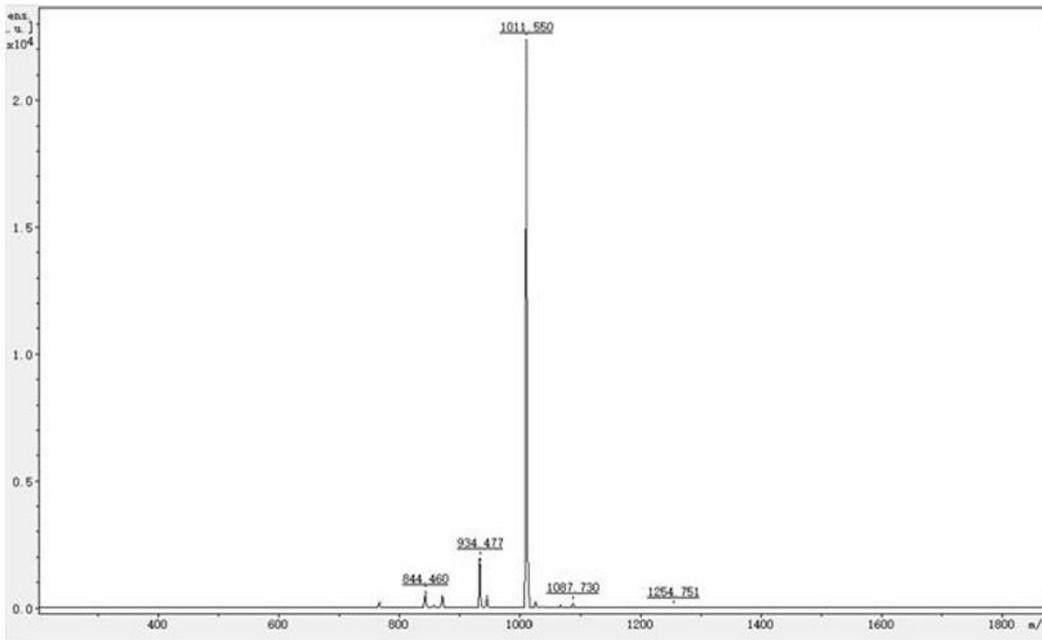


图7