



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201627471 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

- (21) 申請案號：104142048 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 15 日
- (51) Int. Cl. : *C09K11/07 (2006.01)* *C09B57/00 (2006.01)*
C09B67/22 (2006.01) *F21K2/08 (2006.01)*
H01L51/50 (2006.01) *H05B33/14 (2006.01)*
H05B33/20 (2006.01)
- (30) 優先權：2015/01/26 中國大陸 201510037898.4
- (71) 申請人：北京維信諾科技有限公司 (中國大陸) BEIJING VISIONOX TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)
 中國大陸
 清華大學 (中國大陸) TSINGHUA UNIVERSITY (CN)
 中國大陸
- (72) 發明人：段煉 DUAN, LIAN (CN)；謝靜 XIE, JING (CN)；劉嵩 LIU, SONG (CN)；張東東 ZHANG, DONG DONG (CN)；趙菲 ZHAO, FEI (CN)
- (74) 代理人：謝佩玲；王耀華
- 申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 72 頁

(54) 名稱

一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件

THERMAL ACTIVATION SENSITIZED PHOSPHORESCENT ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(57) 摘要

本發明公開了一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件，包括發光層，發光層的主體材料由兩種材料構成，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，該兩種材料中的至少一種為熱活化延遲螢光材料；主體材料中摻雜磷光染料，磷光染料在發光層中所占比例 < 15 重量%；熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，並且相差為 0~0.3 eV 之間；或者，熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，其差值為 1.0 eV 以上，並且，其 n- π 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值為 -0.1~0.1 eV。

指定代表圖：

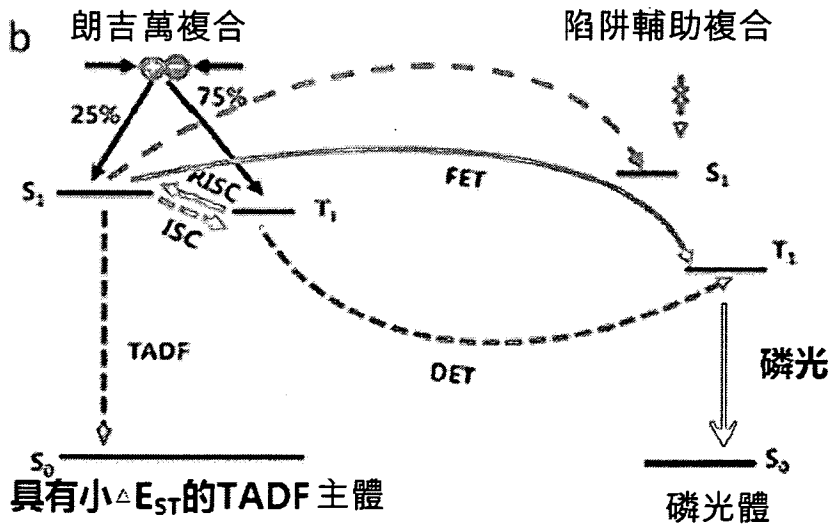


圖3



201627471

【發明摘要】

申請日: 104. 12. 15.
IPC分類: C09K 11/07 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
F21K 2/08 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
H05B 33/20 (2006.01)

【中文發明名稱】一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件

【英文發明名稱】 Thermal activation sensitized phosphorescent organic electroluminescent device

【中文】

本發明公開了一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件，包括發光層，發光層的主體材料由兩種材料構成，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，該兩種材料中的至少一種為熱活化延遲螢光材料；主體材料中摻雜磷光染料，磷光染料在發光層中所占比例 < 15重量%；熱活化延遲螢光材料的CT激發態的三線態能級高於n- π 激發態的三線態能級，並且相差為0~0.3 eV之間；或者，熱活化延遲螢光材料的CT激發態的三線態能級高於n- π 激發態的三線態能級，其差值為1.0 eV以上，並且，其n- π 激發態的第二三線態能級和CT激發態的第一單線態能級的差值為-0.1~0.1 eV。

【指定代表圖】 圖3

【代表圖之符號簡單說明】

【發明說明書】

【中文發明名稱】一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件

【英文發明名稱】 Thermal activation sensitized phosphorescent organic electroluminescent device

【技術領域】

【0001】 本發明屬於有機電致發光器件領域，具體涉及一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件。

【先前技術】

【0002】 目前，現有技術中，有機電致發光器件的發光層一般由主體材料摻雜染料構成，傳統的雙主體發光層由：雙主體摻雜染料（螢光或磷光），這種雙主體發光層的主體材料不具備熱延遲螢光效應，染料也沒有熱延遲螢光特性。

【0003】 在電致激發的條件下，有機電致發光器件會產生 25%的單線態和 75%的三線態。傳統的螢光材料由於自旋禁阻的原因只能利用 25%的單線態激子，從而外量子效率僅僅限定在 5%以內。幾乎所有的三線態激子只能通過熱的形式損失掉。爲了提高有機電致發光器件的效率，必須充分利用三線態激子。

【0004】 爲了利用三線態激子，研究者提出了許多方法。最爲顯著的是磷光材料的利用。磷光材料由於引入了重原子，存在旋軌耦合效應，因此可以充分利用 75%的三線態，從而實現 100%的內量子效率。然而磷光材料由於使用了稀有的重金屬，使得材料昂貴，不利於降低產品的成本。如果螢光器件能夠很好的利用三線態激子則能很好地解決這個問題。研究者提出了在螢光器件中利用三線態淬滅產生單線態來提高螢光器件的效率，但是這種方法理論能達到的

最大外量子效率僅僅有 62.5%，遠低於磷光材料。因此尋找新的技術充分利用螢光材料的三線態能級提高發光效率是非常必要的。

【0005】 日本九州大學 Adachi 等人提出了實現高效率螢光 OLED 的新途徑：熱活化延遲螢光 (TADF) 材料。該類材料的單線態-三線態能隙 (ΔE_{ST}) 很小，不發光的三線態激子可在環境熱量的作用下上轉換為可發光的單線態激子。但是該類材料直接作為發光層，器件距離實用化水準較遠，效率不夠高，壽命也較短，且衰減 (roll-off) 較為嚴重。

【0006】 熱活化敏化發光機理，利用熱活化延遲螢光材料作為主體，磷光做染料，可實現高效率、低電壓、長壽命的器件。原因在於，傳統的熱延遲螢光，其能量轉換和發光都是同一個材料，而熱活化敏化器件，能量轉換和發光不是同一個材料，可保證三線態能量的充分利用，提升效率，同時減少高亮度下 roll-off 的問題，延長器件壽命。

【0007】 如圖 1 所示，當電子、空穴在有機分子中經過朗吉萬複合後，會因電子自旋對稱方式的不同，產生兩種激發態形式為單重激發態和三重激發態。在磷光器件的主客發光體系統中，有兩種發光機制分別為能量轉移和陷阱輔助方式。能量轉移包含長距離的 Forster 轉移和短距離 Dexter 轉移方式。陷阱輔助方式是通過電子和空穴直接在客發光體上再結合形成激子進而激發客發光體發光。常規的磷光摻雜體系，主體三線態到客體三線態能量的傳遞只能通過短程的 Dexter 能量傳遞，為減小主客體之間距離，促進能量完全傳遞，要求磷光的摻雜濃度較高 (15-20 重量%)。這會導致成本較高，同時會引起器件效率的衰減。

【發明內容】

【0008】 為了解決上述技術問題，本發明提供了一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件。

【0009】 本發明的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，包括發光層，所述發光層的主體材料由兩種材料構成，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料中的至少一種為熱活化延遲螢光

材料；所述主體材料中摻雜磷光染料，磷光染料在發光層中所占比例 < 15 重量 %。

【0010】 所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，並且相差為 0~0.3 eV 之間的材料；或者，所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，其差值為 1.0 eV 以上，並且，其 n- π 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值為 -0.1~0.1 eV。

【0011】 優選地，磷光染料在發光層中所占比例為 2 重量%~10 重量%，更優選為 2 重量%~3 重量%。

【0012】 優選地，所述熱活化延遲螢光材料為存在電荷轉移躍遷的材料，熱活化延遲螢光材料中同時存在給體基團單元和受體基團單元。

【0013】 所述給體基團單元為一個給體基團或兩個以上的給體基團連接構成的基團。

【0014】 所述受體基團單元為一個受體基團或兩個以上的受體基團連接構成的基團。

【0015】 所述給體基團選自吡啶並噁唑基，噁唑基，聯噁唑基，三苯胺基，吩噻嗪基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吡啶並噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的聯噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的三苯胺基，或者 C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吩噻嗪基。

【0016】 所述受體基團選自萘基，蒽基，菲基，芘基，三嗪基，苯並咪唑基，氰基、吡啶基，靛基，菲並咪唑基，萘並噁唑基，苯並噁唑基，噁二唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘基，

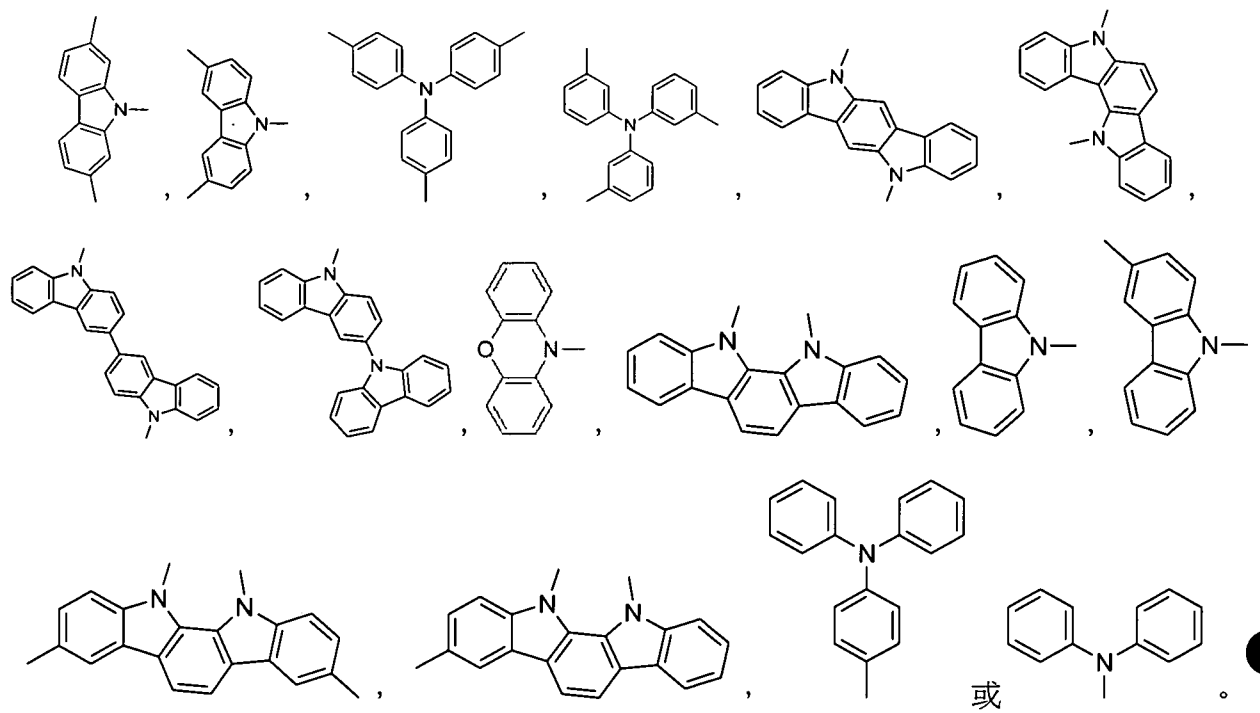
C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔥基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的芘基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的三嗪基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並咪唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的吡啶基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噻基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲並咪唑基；C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘並噻唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並噻唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噻二唑基。

【0017】 其中，一種或多種所述給體基團單元與一種或多種所述受體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料；或者，一種或多種所述給體基團單元和一種或多種所述受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，所述連接基團為具有空間位阻的基團。

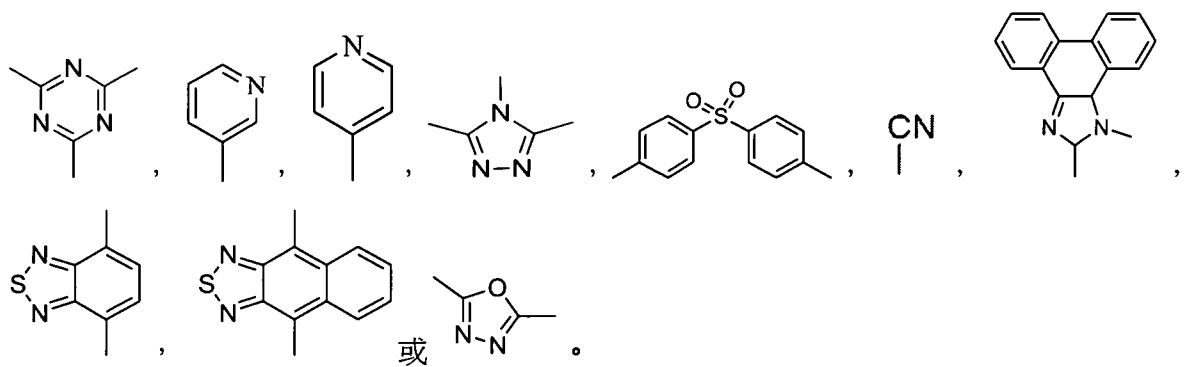
【0018】 優選地，一種或兩種給體基團單元和一種或兩種受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，或者一種或兩種受體基團單元與一種或兩種給體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料。

【0019】 優選地，所述連接基團選自螺芴基，苯基，聯苯基，C₁₋₆的烷基或苯基的其中至少一種取代的螺芴基，C₁₋₆的烷基或苯基的其中至少一種取代的苯基，C₁₋₆的烷基或苯基的其中至少一種取代的聯苯基。

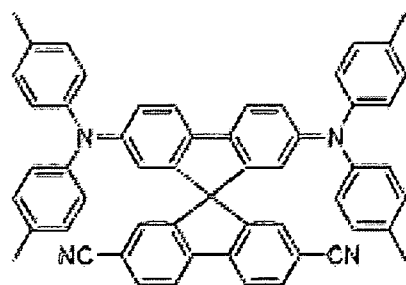
【0020】 優選地，所述給體基團選自以下基團：



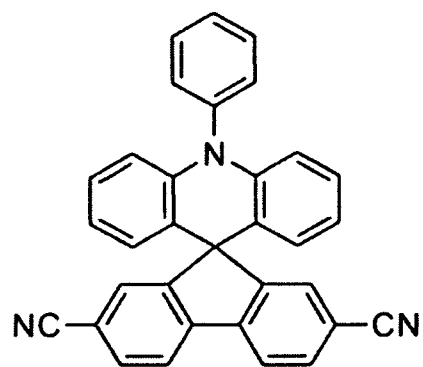
【0021】 優選地，所述受體基團選自以下基團：



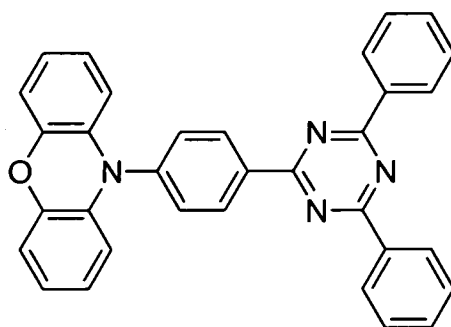
【0022】 優選地，所述熱活化延遲螢光材料為具有如下結構的化合物：



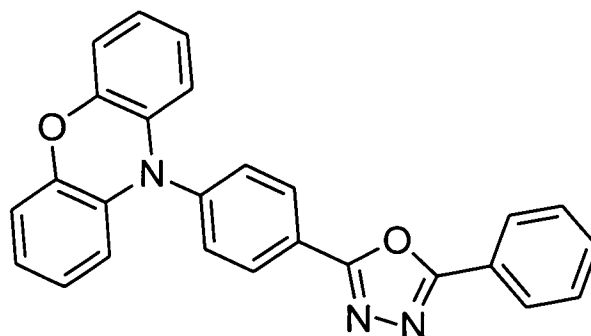
1-1



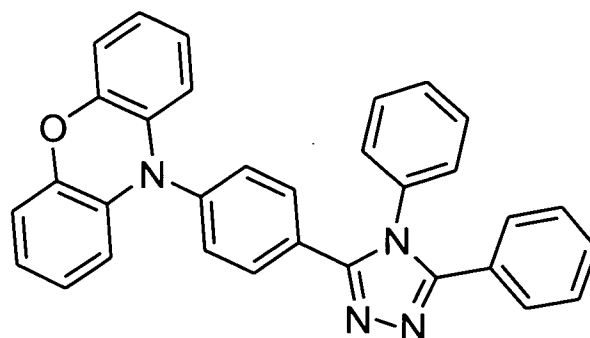
1-2



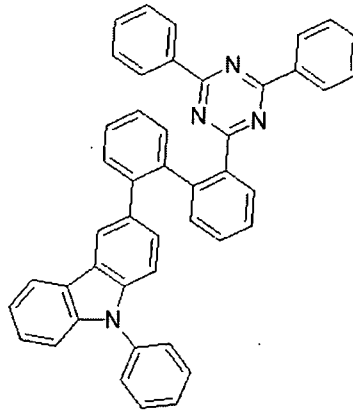
1-3



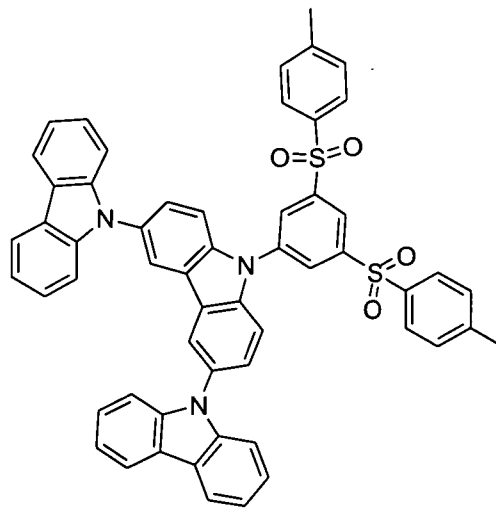
1-4



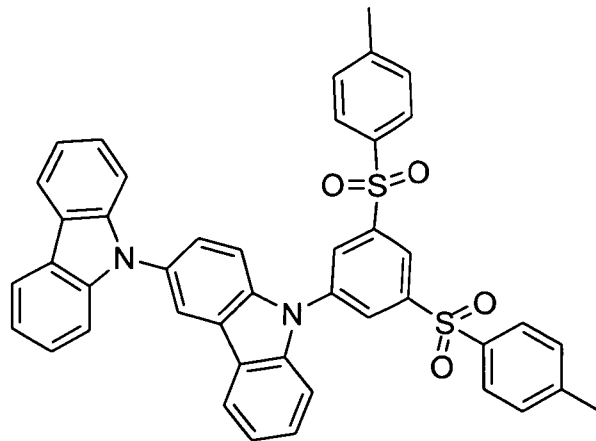
1-5



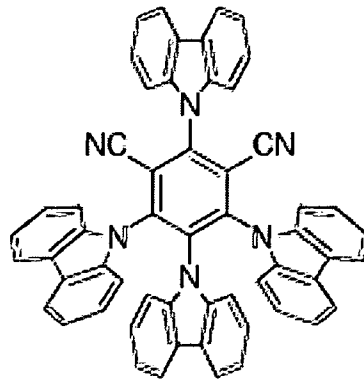
1-6



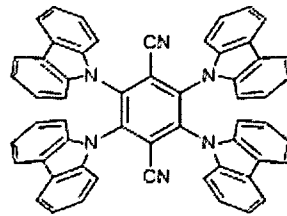
1-7



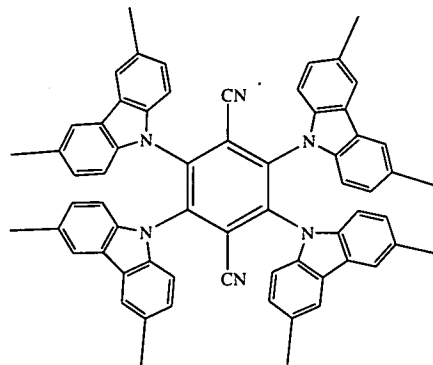
1-8



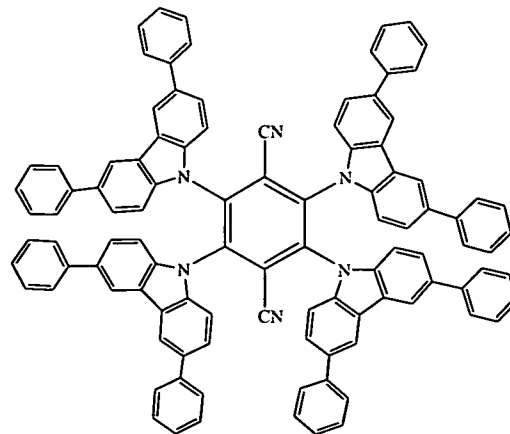
1-9



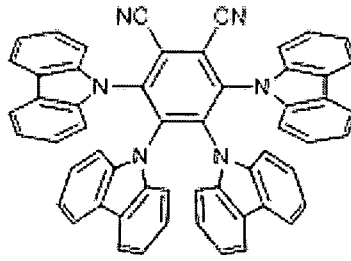
1-10



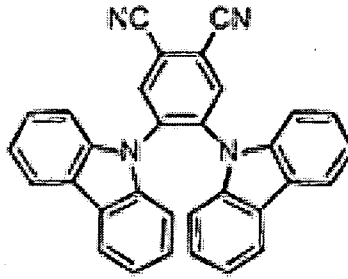
1-11



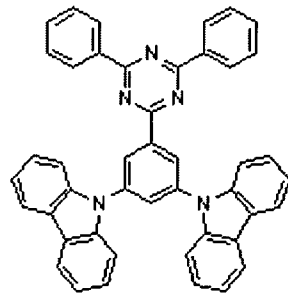
1-12



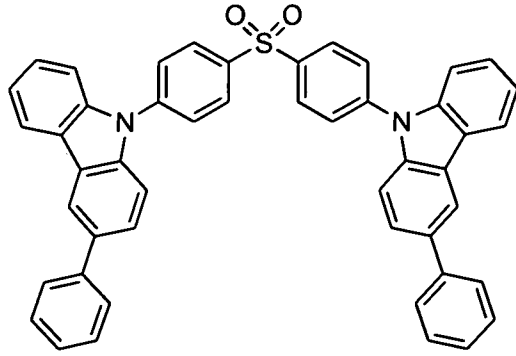
1-13



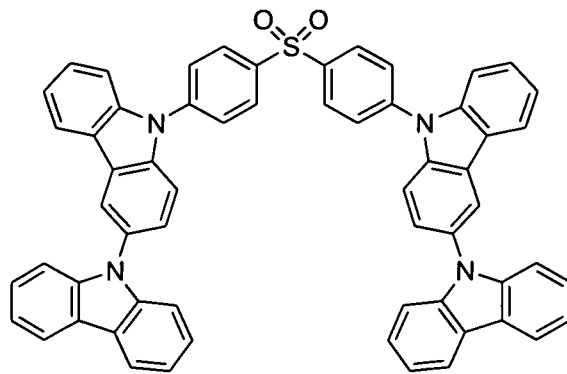
1-14



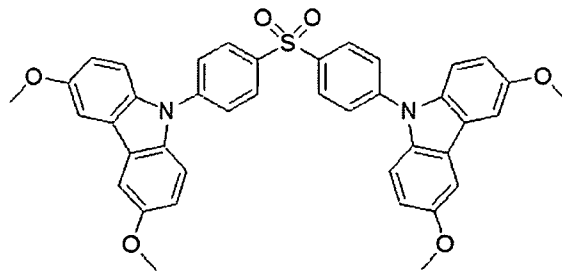
1-15



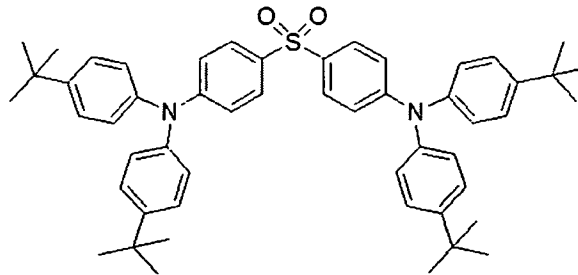
2-1



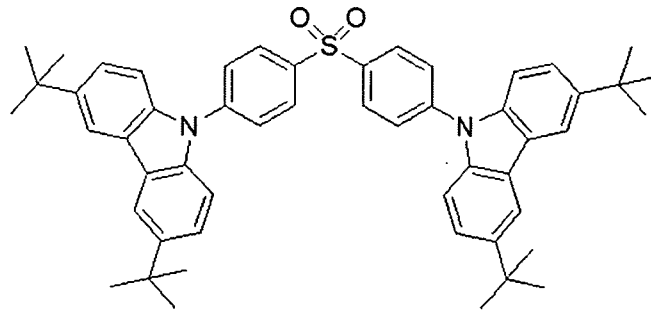
2-2



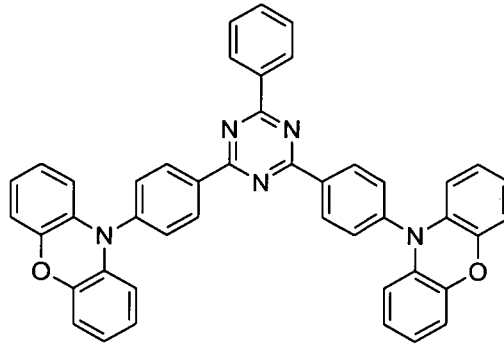
2-3



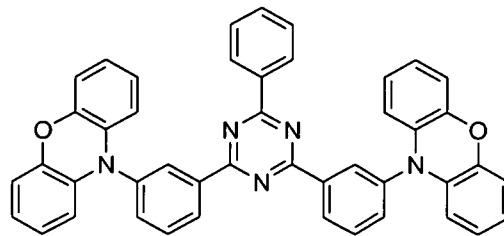
2-4



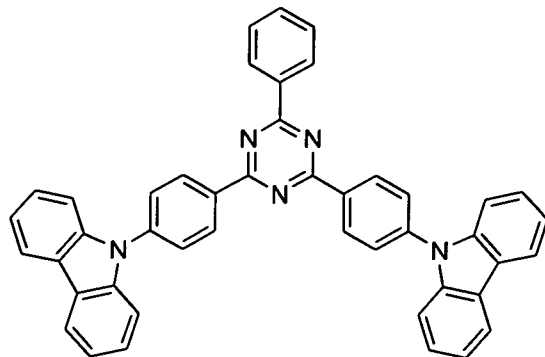
2-5



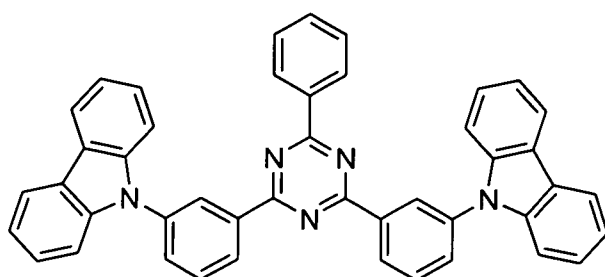
2-6



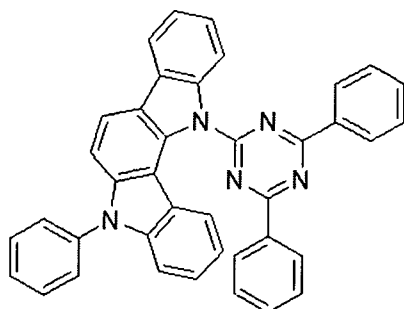
2-7



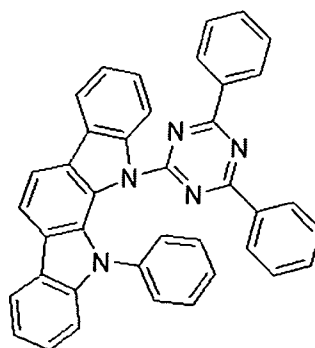
2-8



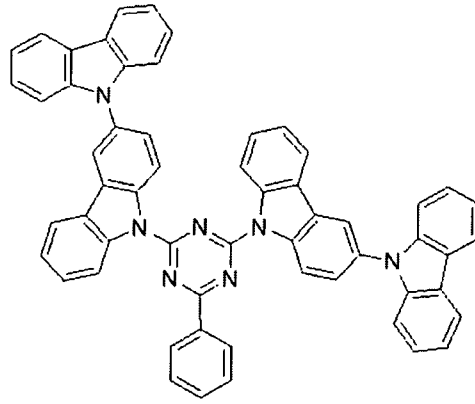
2-9



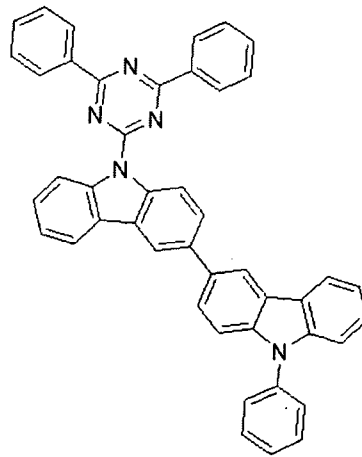
2-10



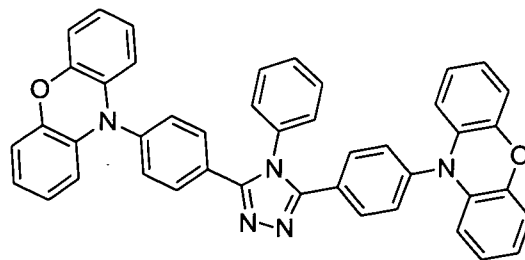
2-11



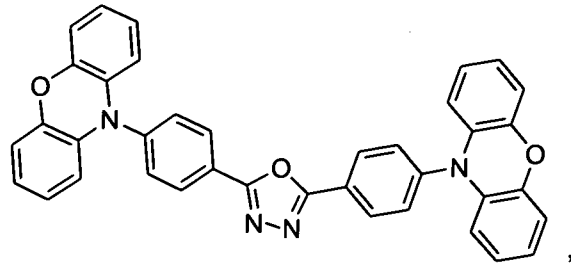
2-12



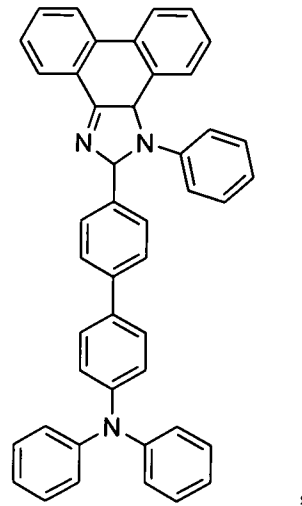
2-13



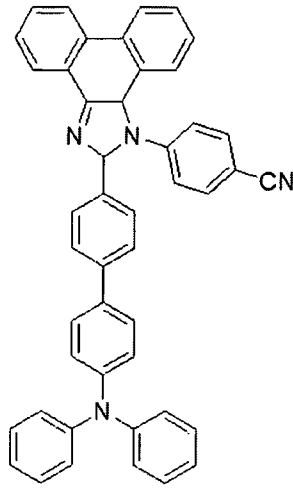
2-14



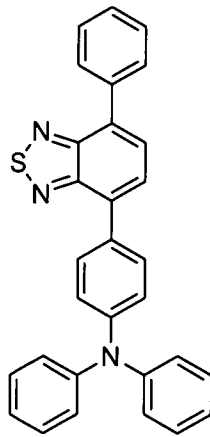
2-15



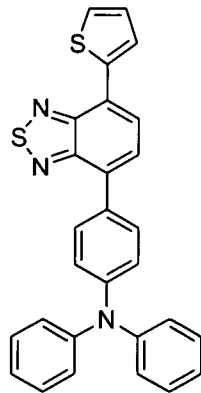
3-1



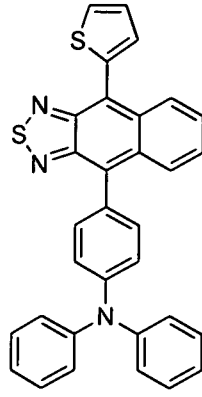
3-2



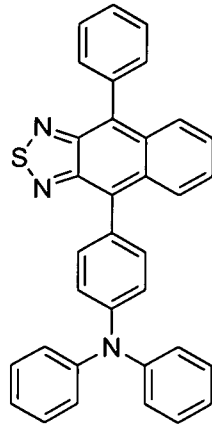
3-3



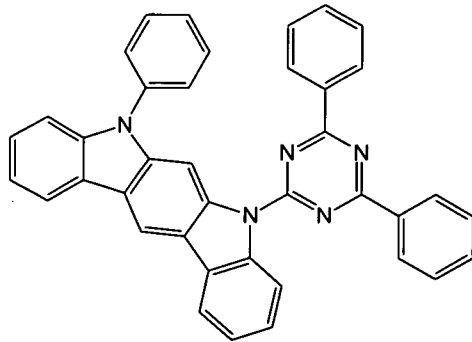
3-4



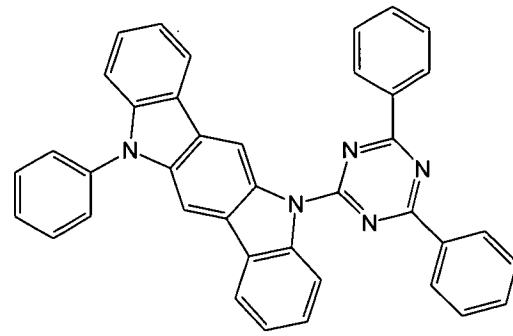
3-5



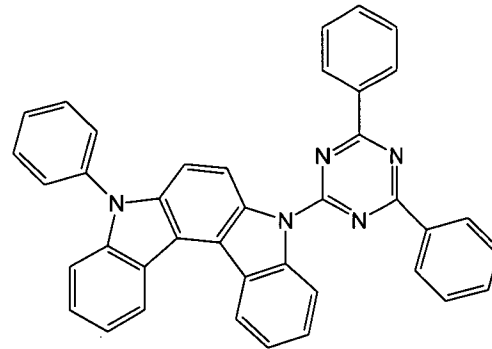
3-6



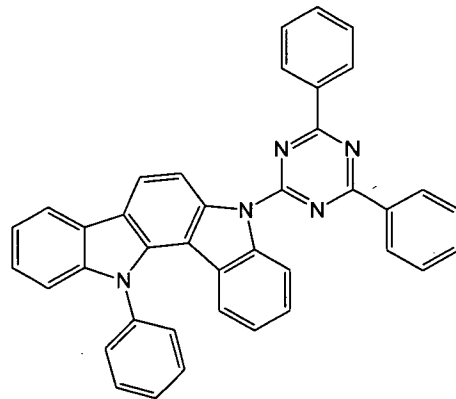
3-7



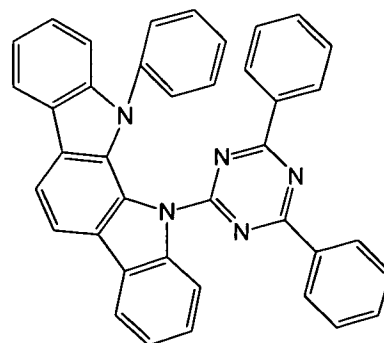
3-8



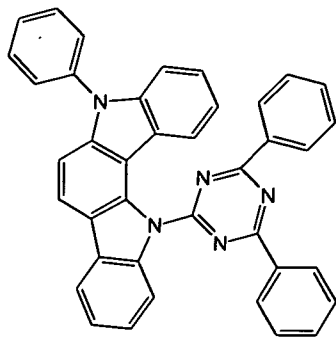
3-9



3-10



3-11



3-12。

【0023】 作為其中一實施方案，所述構成主體材料的兩種材料均為熱活化延遲螢光材料。

【0024】 優選地，構成主體材料的兩種材料，一種為熱活化延遲螢光材料，另一種為調節主體材料，主體材料中的熱活化延遲螢光材料的三線態能級與調節主體材料的三線態能級相等。

【0025】 本發明的優點在於：

本發明熱活化敏化磷光器件，發光層的主體材料中的一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料的至少其中一種為熱活化延遲螢光材料，如此將三線態激子轉換為單線態，以長程的 Forster 能量傳遞為主，降低摻雜比例（<3%）節省成本，有效抑制衰減，延長壽命。同時能量的轉換和發光不在同一個材料，器件的性能更優。

【圖式簡單說明】

【0026】 圖 1 是傳統的 OLED 發光層磷光體系能量傳遞示意圖。

【0027】 圖 2 是本發明的有機電致發光器件的結構示意圖。

【0028】 圖 3 是本發明的 OLED 發光層熱活化敏化磷光體系能量傳遞示意圖。

【0029】 圖 4 是本發明中主體材料為兩種 TADF 材料的 OLED 發光層的能量傳遞示意圖。

【0030】 圖 5 是本發明中主體材料的一種為 TADF 材料，另一種為調節主體材料的 OLED 發光層的能量傳遞示意圖。

【實施方式】

【0031】 下面結合附圖和具體實施例對本發明作進一步說明，以使本領域的技術人員可以更好的理解本發明並能予以實施，但所舉實施例不作為對本發明的限定。

【0032】 如圖 2 所示，本發明的有機電致發光器件包括在基板 01 上依次沉積彼此層疊的陽極 02、空穴注入層 04、空穴傳輸層 05、發光層 06、電子傳輸層 07 及陰極 03。

【0033】 本發明的熱活化敏化有機電致發光器件，包括發光層，所述發光層的主體材料是為兩種材料的混合物，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料的至少其中一種為熱活化延遲螢光材料；所述主體材料中摻雜磷光染料，磷光染料在所述主體材料中的摻雜濃度為 < 15 重量%，優選為 2 重量%~10 重量%，更優選為 2 重量%~3 重量%。

【0034】 所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，並且相差為 0~0.3 eV 之間；或者，所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，其差值為 1.0 eV 以上的材料，並且，所述熱活化延遲螢光材料的 $n-\pi$ 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值為 -0.1~0.1 eV。

【0035】 如圖 3 所示，本發明熱活化敏化磷光器件，發光層的主體材料中的一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料的至少其中一種為熱活化延遲螢光材料，如此將主體材料的三線態激子能量通過反系間竄躍到單線態，然後通過長程的 Forster 能量傳遞到磷光材料的三線態，改善了主客發光體間的能量轉移關係，這樣可降低摻雜比例 (<15%) 節省成本，有效抑制衰減，延長壽命。同時能量的轉換和發光不在同一個材料，器件的性能更優。

【0036】 本發明中，優選地，所述熱活化延遲螢光材料為 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，並且相差為 0~0.3 eV 之間的材料；或者，所述熱活化延遲螢光材料為 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，其差值為 1.0 eV 以上，並且， $n-\pi$ 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值為 -0.1~0.1 eV 的材料。

【0037】 本發明中的熱活化延遲螢光材料為 CT 激發態的三線態與 $n-\pi$ 激發態的三線態能級相差很小 (0~0.3 eV) 的材料以及兩者相差很大 (≥ 1.0 eV) 但是 $n-\pi$ 激發態的第二三線態要稍小或稍高於 CT 激發態的第一單線態的材料 (二者相差 0~0.1 eV)。本發明所選的

材料在空間上都存在相互分離的給體基團和受體基團，從而導致了 HOMO 與 LUMO 能級的空間分離，減小了重疊積分，因此材料的 CT 態的單線態和三線態的能級差相差很小。同時，所選用的菲並咪唑基、蔡並噻唑基、苯並噻唑基或者蔥基的單線態和三線態能級差在 1.0 eV 以上，也可以達到第二類材料的要求。

【0038】 本發明中所述的熱活化延遲螢光材料為存在電荷轉移躍遷的材料，熱活化延遲螢光材料中同時存在給體基團單元和受體基團單元。其中，給體基團單元為一個給體基團或兩個以上的給體基團連接構成的基團；受體基團單元為一個受體基團或兩個以上的受體基團連接構成的基團；具體的，主體材料的結構可為 donor-connection-acceptor 或者為 donor-acceptor-donor 的結構等。

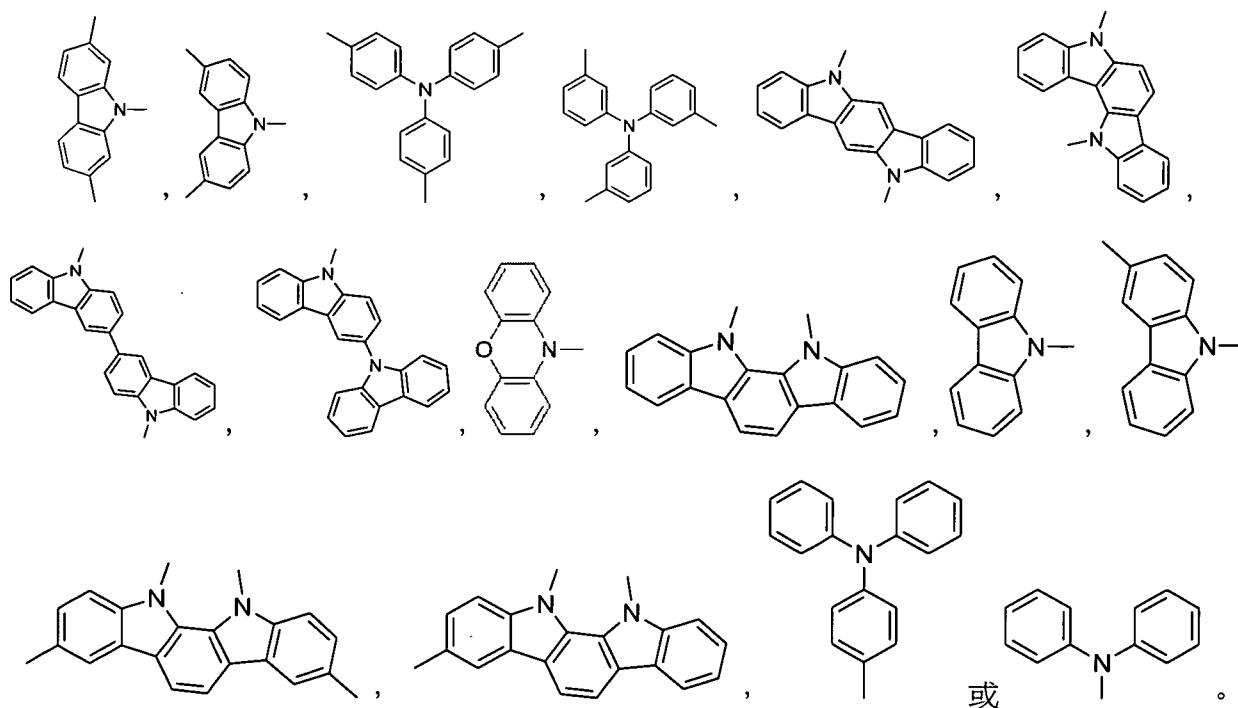
【0039】 給體基團選自吡啶並噁唑基，噁唑基，二連噁唑基，三苯胺基，吩噁嗪基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吡啶並噁唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的噁唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的二苯並呋喃基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的三苯胺基，或者 C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吩噁嗪基。

【0040】 受體基團選自蔡基，蔥基，菲基，芘基，三嗪基，苯並咪唑基，氰基、吡啶基，砒基，菲並咪唑基，蔡並噻唑基，苯並噻唑基，噁二唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔡基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔥基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的芘基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的三嗪基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並咪唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的吡啶基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的砒基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲並咪唑基； C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔡並噻唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並噻唑基或 C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噁二唑基。

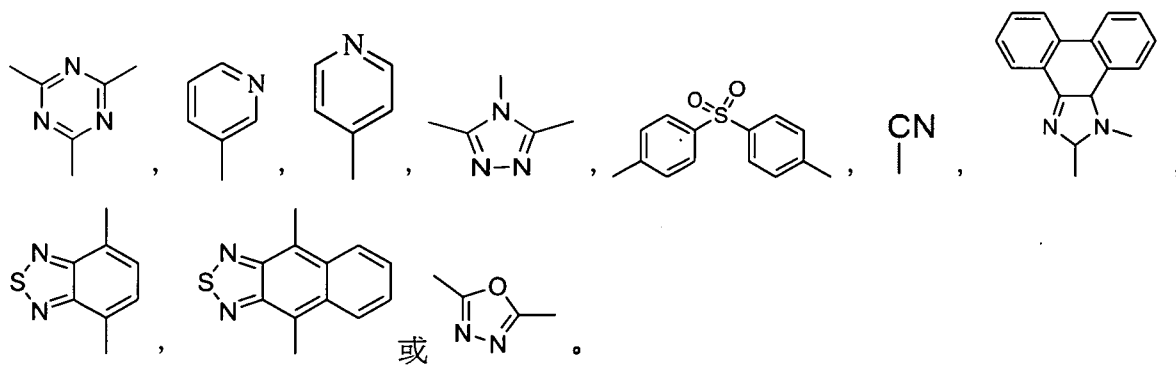
【0041】 其中，一種或多種所述給體基團單元與一種或多種所述受體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料；或者，一種或多種所述給體基團單元和一種或多種所述受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，所述連接基團為具有空間位阻的基團。

【0042】 上述連接基團優選自螺芴基，苯基，聯苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的螺芴基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的聯苯基。

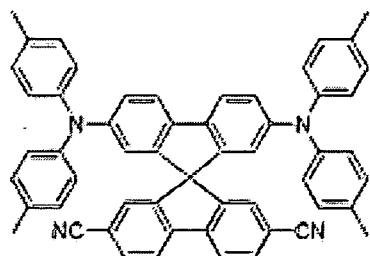
【0043】 給體基團優選選自以下結構：



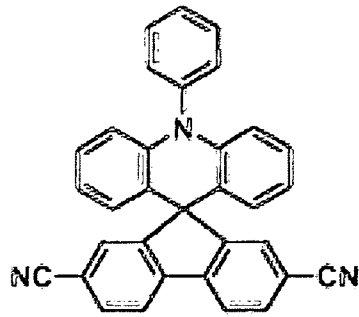
【0044】 受體基團優選選自以下結構：



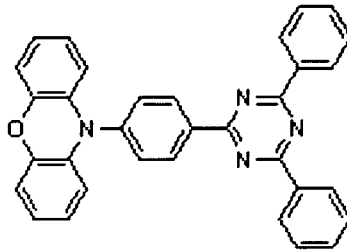
【0045】 具體地，熱活化延遲螢光材料選自具有以下結構的化合物：



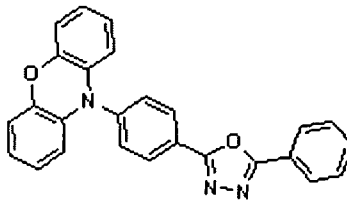
1-1 (Chem. Commun., 2012, 48, 9580-9582)



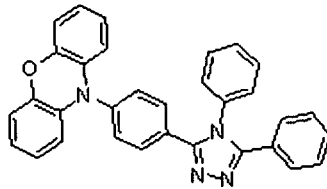
1-2 (Angew. Chem. Int. Ed. , 2012,51,11311-11315)



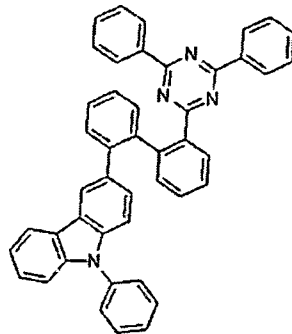
1-3 (Chem. Commun. 2012 , 48,11392-11394)



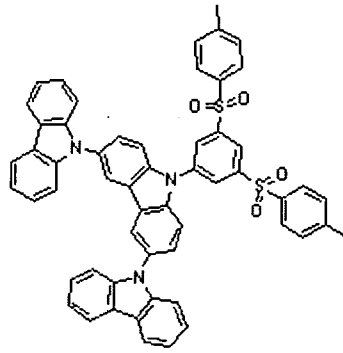
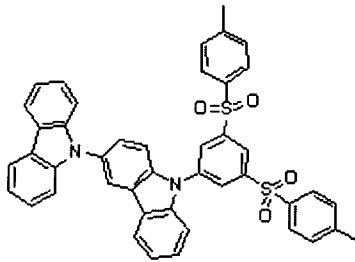
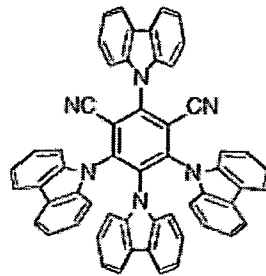
1-4 (J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



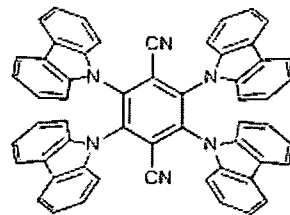
1-5 (J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



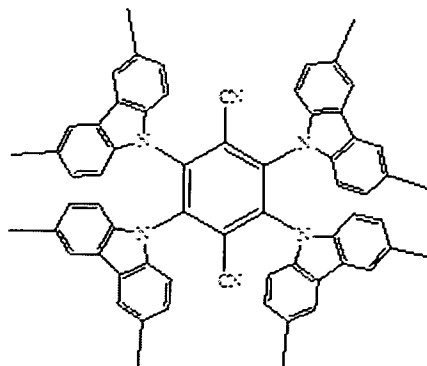
1-6 (Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 15850)

1-7 ($\Delta E_{ST}=0.11$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)1-8 ($\Delta E_{ST}=0.14$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

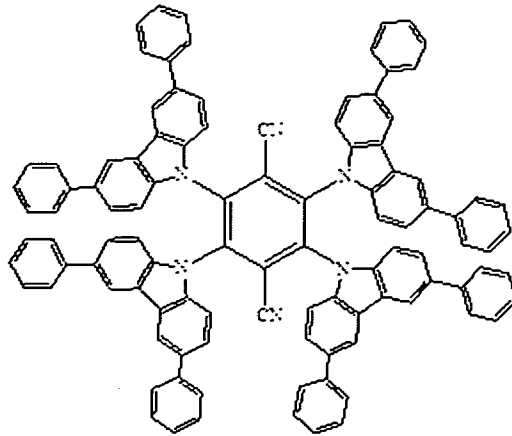
1-9 (Nature, 2012,492,234)



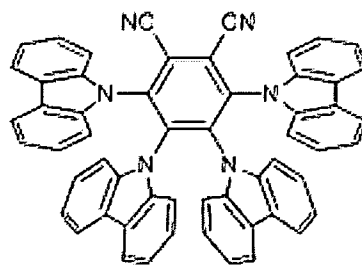
1-10 (Nature, 2012,492,234)



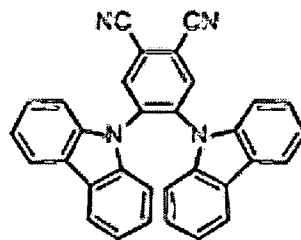
1-11 (Nature, 2012,492,234)



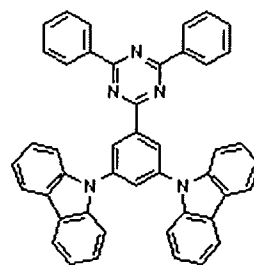
1-12 (Nature, 2012,492,234)

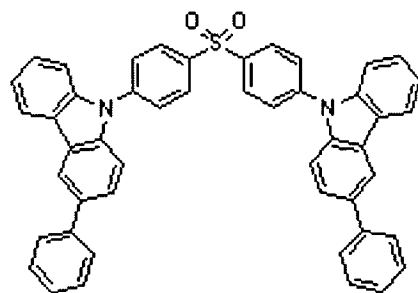
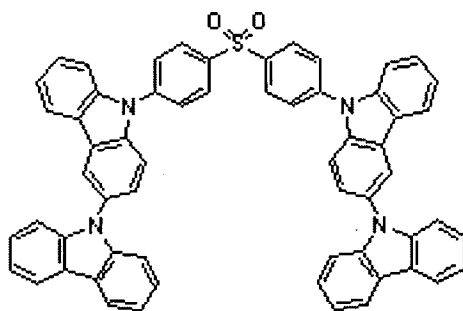
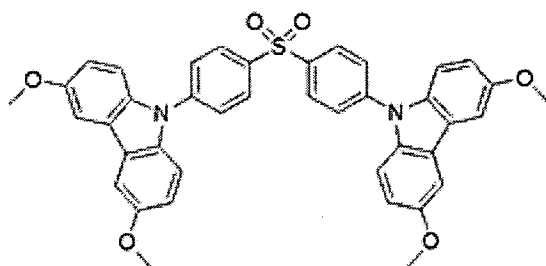


1-13 (Nature, 2012,492,234)

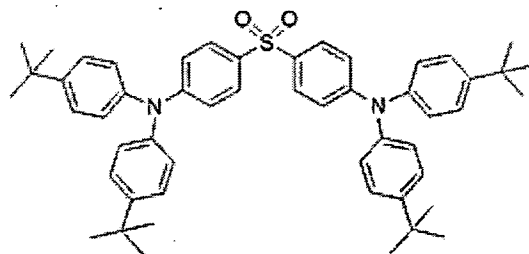


1- 14 (Nature, 2012,492,234)

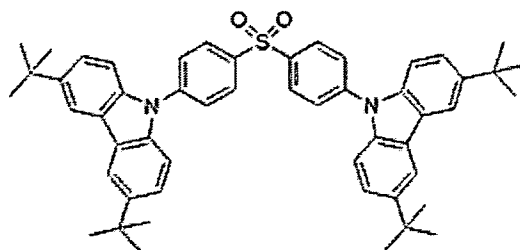
1-15 ($\Delta E_{ST}=0.21$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

2-1 ($\Delta E_{ST}=0.15$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)2-2 ($\Delta E_{ST}=0.04$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

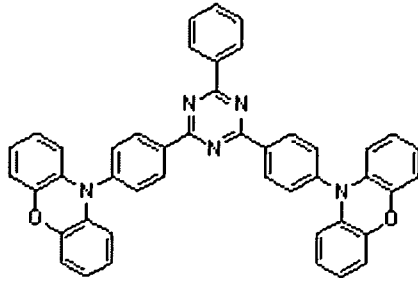
2-3



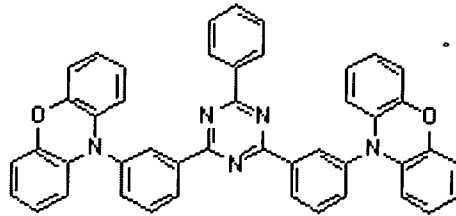
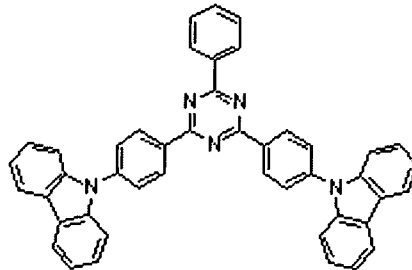
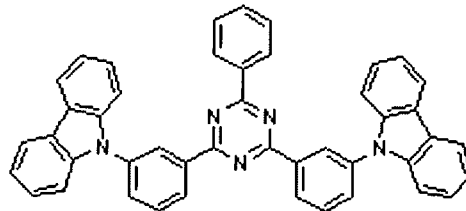
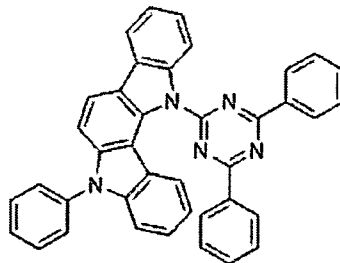
2-4 (J. AM. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709)



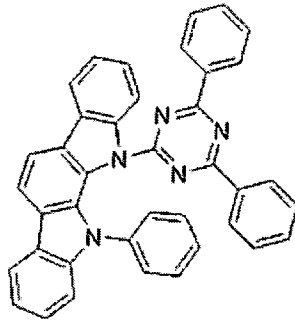
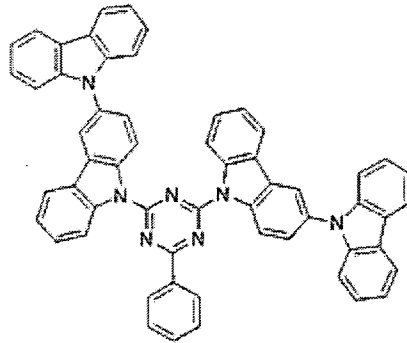
2-5 (J. AM. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709)



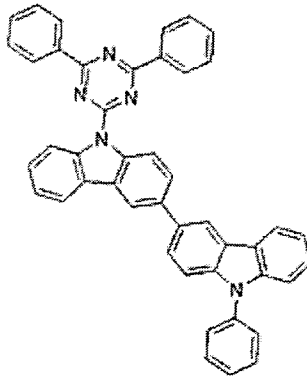
2-6 (Chem. Mater., 2013, 25 (18), pp 3766 - 3771)

2-7 ($\Delta E_{ST}=0.07$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)2-8 ($\Delta E_{ST}=0.16$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)2-9 ($\Delta E_{ST}=0.09$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

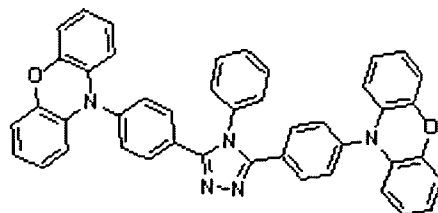
2-10 (PRL, 2013, 110,247401)

2-11 ($\Delta E_{ST}=0.06$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

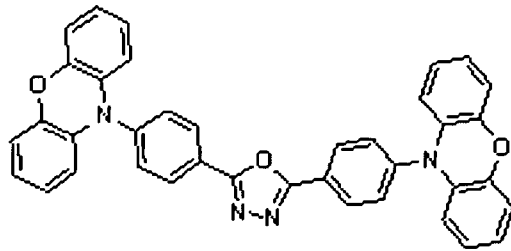
2-12 (Appl. Phys. Lett., 2012, 101, 093306)



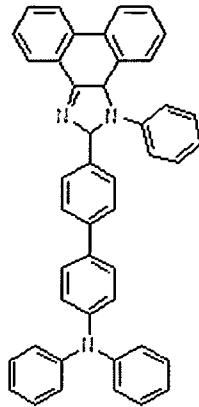
2-13(Phys. Chem. Chem. Phys. 2013,15,15850)



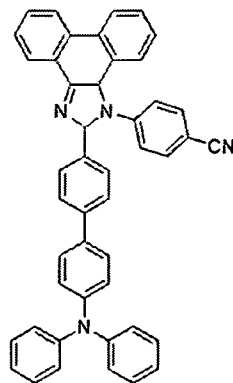
2-14 ((J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



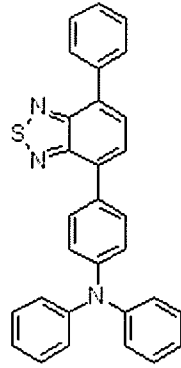
2-15 (J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



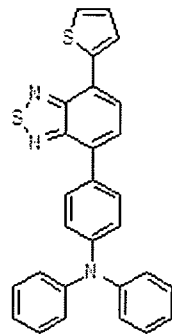
3-1 (CC, DOI: 10.1039/c3cc47130f)



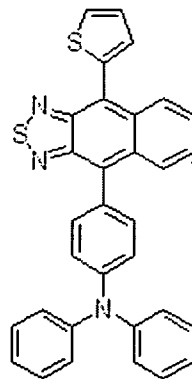
3-2 (CC, DOI: 10.1039/c3cc47130f)



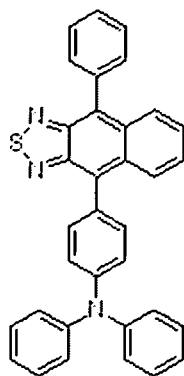
3-3 (CT 態的 $\Delta E_{ST}=0.03$ ，同時局域態單線態與三線態能級差在 1.1 eV，利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)



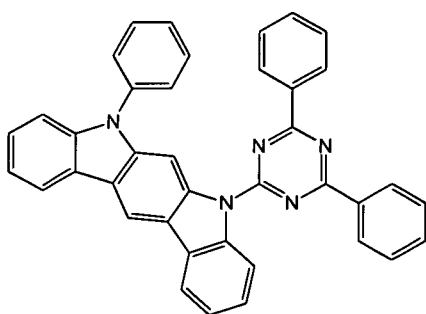
3-4 (CT 態的 $\Delta E_{ST}=0.05$ ，同時局域態單線態與三線態能級差在 1.2 eV，利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)



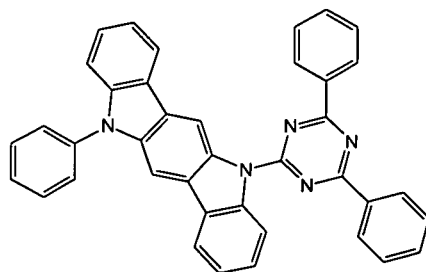
3-5 (CT 態的 $\Delta E_{ST}=0.01$ ，同時局域態單線態與三線態能級差在 1.4 eV 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)



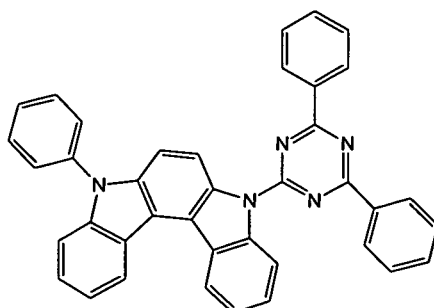
3-6 (AFM, DOI: 10.1002/adfm.201301750)



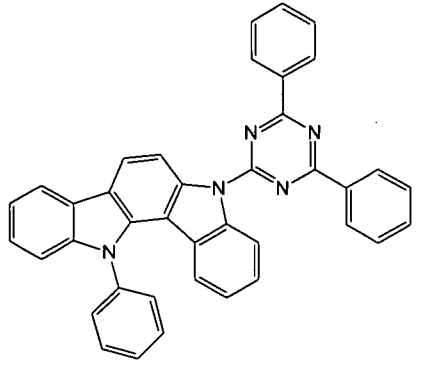
3-7



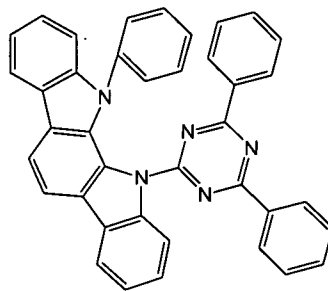
3-8



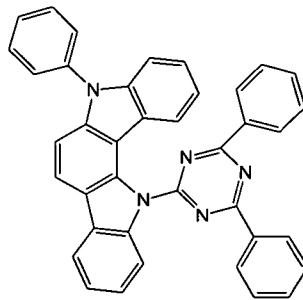
3-9



3-10



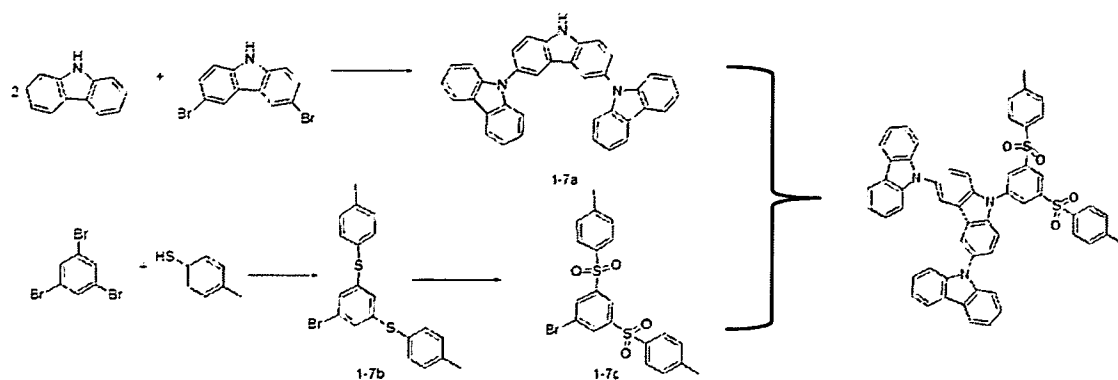
3-11



3-12

【0046】 本申請中相關化合物的合成：

【0047】 1、化合物 1-7 的合成



【0048】 合成 1-7a，

3.34 g 吲唑，3.22 g 3,6-二溴吲唑，0.5 g CuI, 0.5g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 60 ml DMF，在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時，隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 1-7a，產率為 30%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 498 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₃₆H₂₃N₃; C : 86.90，H : 4.66，N : 8.44。

【0049】 合成 1-7b，

3.11 g 三溴苯，2.48 g 對甲基苯硫酚，6 g 碳酸鉀，1 g 碘化亞銅加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 50 ml 的 DMF，在氮氣氛圍下，100°C 加熱 24 小時。隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 1-7b，產率為 60%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 401 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₀H₁₇BrS，C : 59.85, H : 4.27。

【0050】 合成 1-7c，

在冰水浴下，將溶於 30 ml 的 1-7b 緩慢滴加到 1 g mCPBA 的二氯甲烷溶液中，保持在冰水浴中加完，隨後反應 12h。固體用色譜柱分離得到 1-7c，產率為 99%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 465 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₀H₁₇BrO₄S₂，C : 86.90，H : 4.66，N : 8.44。

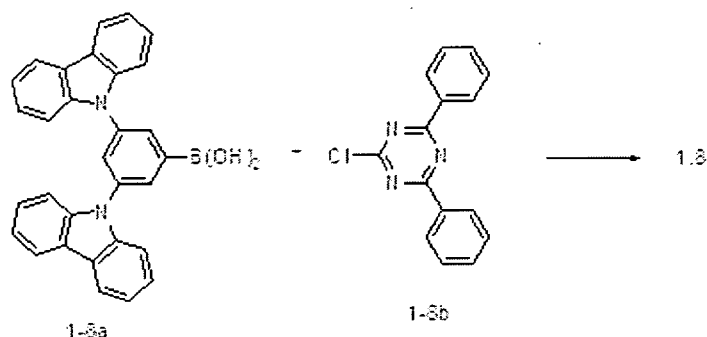
【0051】 合成 1-7，

4.97 g 1-7a，4.63 g 1-7b，0.5 g CuI，0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 60 ml DMF，在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時，隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 1-7，產率為 60%。質譜數據：ESI-MS m/z : 882 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{56}H_{39}N_3O_4S_2$ ，C 76.25, H 4.46, N 4.76。

【0052】 2、化合物 1-4 的合成

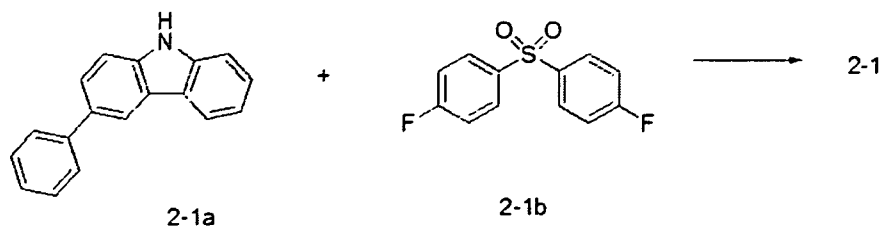
1-4 的合成參照 1-7，物質檢測資料：質譜數據：ESI-MS m/z : 717 $[M+H]^+$ ，元素分析 $C_{44}H_{32}N_2O_4S_2$ ，C：73.72，H：4.50，N：3.91。

【0053】 3、化合物 1-8 的合成



4.52 g 1-8a，3 g 1-8b 和 0.05g 四三苯基磷鉀催化劑，以及 5.4g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 1-8，產率為 65%。質譜數據：ESI-MS m/z : 640 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{45}H_{29}N_5$ ，C：84.48，H：4.57，N：10.95。

【0054】 4、化合物 2-1 的合成



2.43 g 2-1a 加入到 0.24 g NaH 的超幹 DMF 溶液中 (30 ml)，室溫攪拌 30 min，然後將 2.54 g 2-1b 的 DMF 溶液滴加到上述溶液中，加熱 100 度攪拌 1 小時，冷卻後倒入水中，過濾固體，用色譜柱分離。得到 2-1。

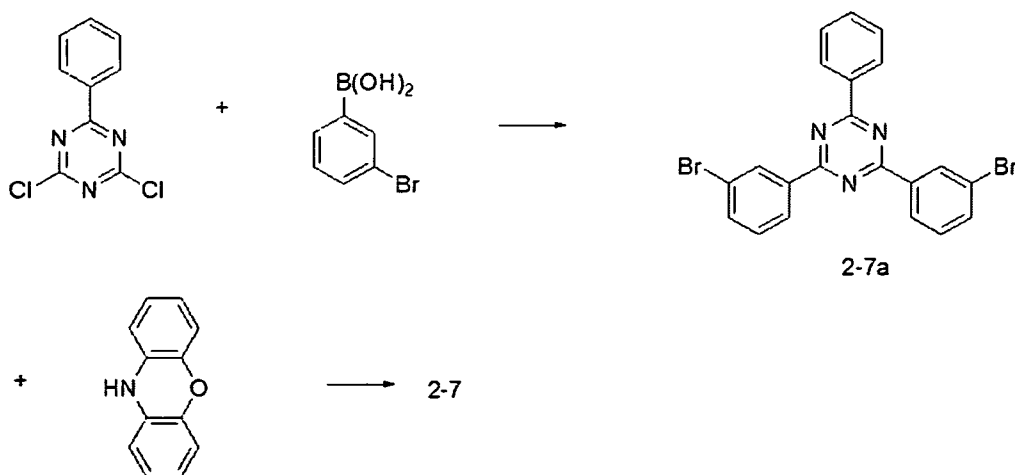
質譜數據：ESI-MS m/z : 701 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{48}H_{32}N_2O_2S$ ，C：82.26，H：4.60，N：4.0。

【0055】 5、化合物 2-2 的合成

化合物 2-2 的合成參見 2-1，方法與化合物 2-1 基本相同，區別在於將 2-1a 換成二聯吡啶。

質譜數據：ESI-MS m/z : 879 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{60}H_{38}N_4O_2S$ ，C：81.98，H：4.36，N：6.37。

【0056】 6、化合物 2-7 的合成



【0057】 合成 2-7a，

2.25 g 2,4-二氯-6-苯三嗪，2 g 間溴苯硼酸，0.05 g 四三苯基磷鈣催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48 h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 2-7a，產率為 58%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 466 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₁H₁₃Br₂N₃，C：53.99，H：2.80，N：8.99。

【0058】 合成 2-7，

4.65 g 2-7a，3.66 g 吩噁嗪，0.5 g CuI，0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 60 ml DMF，在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時，隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體，固體用色譜柱分離得到 2-7，產率為 48%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 672 $[M+H]^+$ 。元素分析：C₄₅H₂₉N₅O₂，C：80.46，H：4.35，N：4.76。

【0059】 7、化合物 2-8 的合成

【0060】 合成 2-8a，

2.25 g 2,4-二氯-6-苯三嗪，2 g 對溴苯硼酸，0.05 g 四三苯基磷鈣催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48 h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 2-8a，產率為 55%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 466 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₁H₁₃Br₂N₃，C：53.99，H：2.80，N：8.99。

【0061】 合成 2-8，

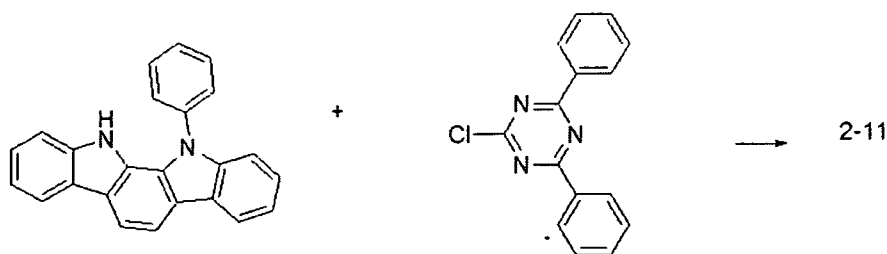
4.65 g 2-8a, 3.66 g 吩噁嗪, 0.5 g CuI, 0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中, 加入 60 ml DMF, 在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時, 隨後將反應液倒入水中, 減壓抽濾得到固體, 固體用色譜柱分離得到 2-8, 產率為 56%。
質譜數據: ESI-MS m/z: 640 [M+H]⁺, 元素分析: C₄₅H₂₉N₅, C: 84.48, H: 4.57, N: 10.95。

【0062】 8、化合物 2-9 的合成

2-9 的合成參見 2-7, 區別在於換用不同的給體基團, 選用的噁唑替換吩噁嗪。

4.65 g 2-8a, 3.0 g 噁唑, 0.5 g CuI, 0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中, 加入 60 ml DMF, 在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時, 隨後將反應液倒入水中, 減壓抽濾得到固體, 固體用色譜柱分離得到 2-9, 產率為 50%。
質譜數據: ESI-MS m/z: 640 [M+H]⁺, 元素分析: C₄₅H₂₉N₅, C: 84.48, H: 4.57, N: 10.95。

【0063】 9、化合物 2-11 的合成

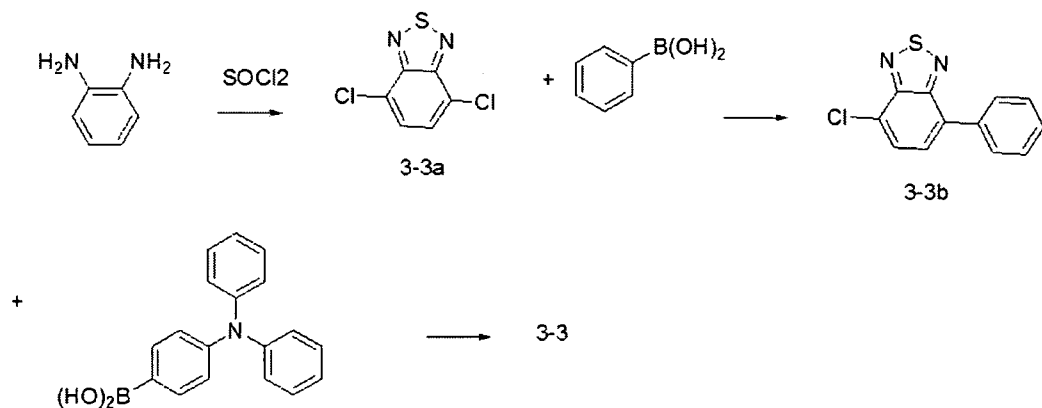


【0064】 合成 2-11,

3.32 g 苯基吲哚噁唑, 2.67g 2-氯-4,6-二苯三嗪, 0.5g CuI, 0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中, 加入 60 ml DMF, 在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時, 隨後將反應液倒入水中, 減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 2-7, 產率為 48%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 564 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{39}H_{25}N_5$ ，C：83.10，H：4.47，N：12.43。

【0065】 10、化合物 3-3 的合成



【0066】 合成 3-3a，

3 ml 吡啶加入到鄰苯二胺 (0.6 g) 和氯化亞砷 (5ml) 的混合溶液中，在 60 度溫度下攪拌 10 小時，用二氯甲烷萃取，然後用大量的水清洗，得到固體。

質譜數據：ESI-MS m/z : 205。

【0067】 合成 3-3b，

2.25 g 3-3a，2 g 苯硼酸，0.05 g 四三苯基磷鈣催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48 h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 3-3a，產率為 58%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 246 $[M+H]^+$ 。

【0068】 合成 3-3，

2.46 g 3-3b，2.39 g 4-硼酸三苯胺，0.05 g 四三苯基磷鈣催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應

48h，反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 3-3，產率為 58%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 456 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{30}H_{21}N_3S$ ，C：79.09，H：4.65，N：9.22。

【0069】 11、化合物 3-4 的合成

化合物 3-4 的合成參見化合物 3-3，步驟基本相同，區別在於受體基團採用的是噻吩取代的苯並噻唑。

質譜數據：ESI-MS m/z : 462 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{28}H_{19}N_3S_2$ ：C：72.86，H：4.15，N：9.10。

【0070】 12、化合物 3-5 的合成

化合物 3-5 的合成參見化合物 3-3，步驟基本相同，區別在於：受體基團採用的是噻吩取代的萘並噻唑。

質譜數據：ESI-MS m/z : 512 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{32}H_{21}N_3S_2$ ：C：75.12，H：4.15，N：8.21。

【0071】 本發明中構成主體材料的兩種材料可均為熱活化延遲螢光材料，能量傳遞過程如圖 4：第一 TADF 主體和第二 TADF 主體分別將三線態能量通過反系間竄躍轉移給單線態，然後通過 Forster 將能量都轉移給磷光染料的三線態，從而通過減小主客體之間的距離，達到高效利用主體的能量，降低磷光材料的使用量，還有效的解決了衰減 (roll-off) 的問題，使得器件的穩定性進一步提高。

【0072】 也可，一種為熱活化延遲螢光材料 (TADF 主體)，另一種調節主體材料 (調節主體)。二者一個為電子傳輸型材料，另一為空穴傳輸型材料，其能量傳遞原理如圖 5：TADF 主體和調節主體共同的三線態能量通過反系間竄躍轉移給單線態，然後通過 Forster 將能量都轉移給磷光染料的三線態，從而通

過減小主客體之間的距離，達到高效利用主體的能量，降低磷光材料的使用量，還有效的解決了衰減（roll-off）問題，使得器件的穩定性進一步提高。

【0073】 本發明的有機發光顯示器件實施例：陽極可以採用無機材料或有機導電聚合物。無機材料一般為氧化銦錫（ITO）、氧化鋅（ZnO）、氧化銦鋅（IZO）等金屬氧化物或金、銅、銀等功函數較高的金屬，優選 ITO；有機導電聚合物優選為聚噻吩/聚乙炔基苯磺酸鈉（以下簡稱 PEDOT/PSS）、聚苯胺（以下簡稱 PANI）中的一種。

【0074】 陰極一般採用鋰、鎂、鈣、鋇、鋁、銦等功函數較低的金屬或它們與銅、金、銀的合金，或金屬與金屬氟化物交替形成的電極層。本發明中陰極優選為層疊的 LiF 層和 Al 層（LiF 層在外側）。

【0075】 空穴傳輸層的材料可以選自芳胺類和枝聚物類低分子材料，優選 NPB。

【0076】 電子傳輸層的材料可採用有機金屬配合物（如 Alq_3 、 Gaq_3 、 $BAIq$ 或 $Ga(Saph-q)$ ）或其他常用於電子傳輸層的材料，如芳香稠環類（如 pentacene、芴）或鄰菲咯啉類（如 Bphen、BCP）化合物。

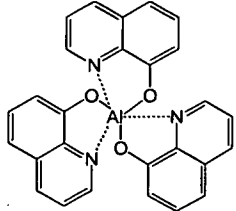
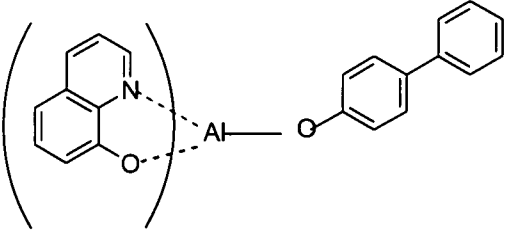
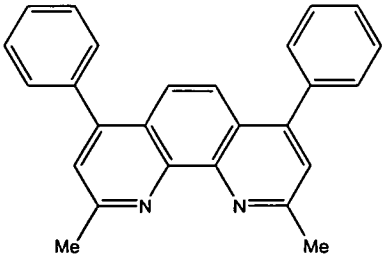
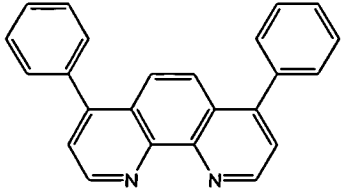
【0077】 本發明的有機電致發光器件還可在陽極和空穴傳輸層之間具有空穴注入層 04（該層也可省略），所述空穴注入層的材料例如可採用 4,4',4''-三（3-甲基苯基苯胺）三苯胺摻雜 F4TCNQ，或者採用銅酞菁（CuPc），或可為金屬氧化物類，如氧化鋁，氧化銻。

【0078】 上述各層的厚度可採用本領域中這些層常規的厚度。

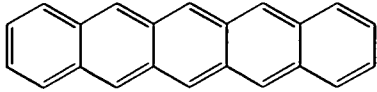
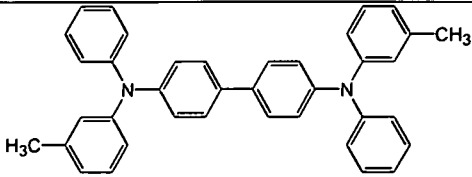
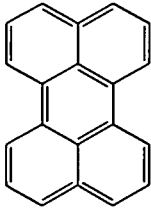
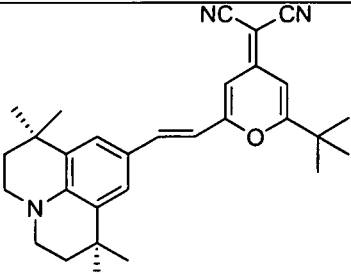
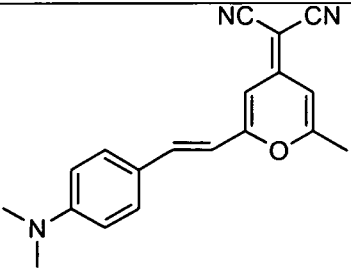
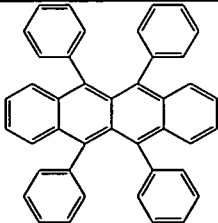
【0079】 本發明還提供所述有機電致發光器件的製備方法，包括在基板 01 上依次沉積彼此層疊的陽極 02、空穴傳輸層 05、發光層 06、電子傳輸層 07 及陰極 03，然後封裝。

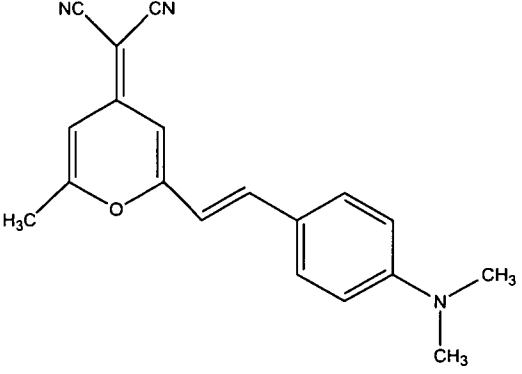
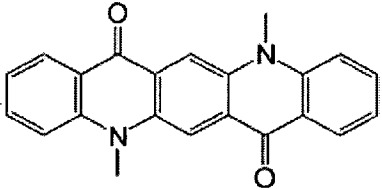
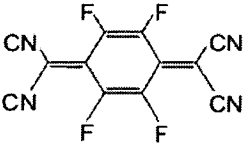
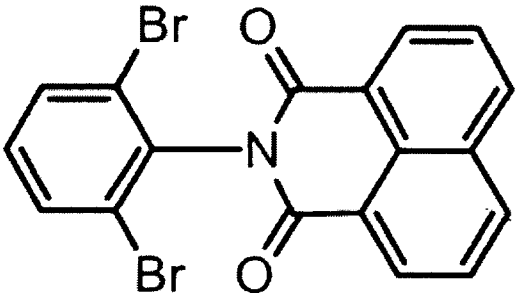
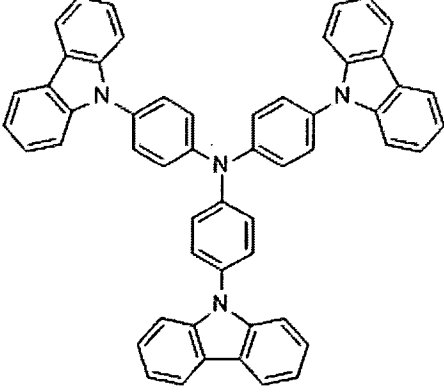
【0080】 基板可以是玻璃或是柔性基片，所述柔性基片可採用聚酯類、聚醯亞胺類化合物材料或者薄金屬片。所述層疊及封裝可採用本領域技術人員已知的任意合適方法。

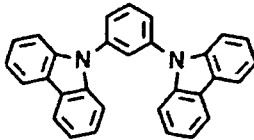
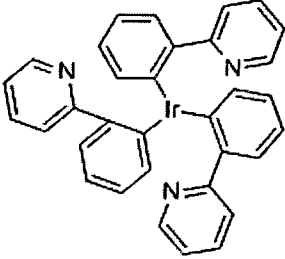
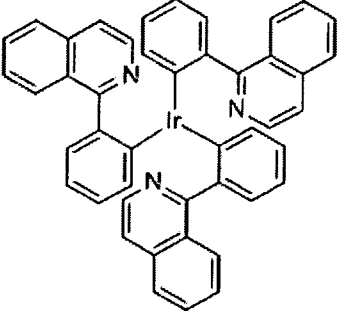
【0081】 為方便起見，把本說明書中涉及的一些有機材料的縮寫及全稱列示如下：

縮寫	全稱	結構式
Alq ₃	三(8-羥基喹啉)鋁	
BAIq	二(2-甲基-8-喹啉基)-4-苯基苯酚鋁(III)	
BCP	2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-鄰菲咯啉	
Bphen	4,7-二苯基-1,10-鄰菲咯啉	

縮寫	全稱	結構式
C545T	10-(2-苯並噻唑)-1,1,7,7,- 四甲基-2,3,6,7-四氫 -1H,5H,11H-苯並[1]吡喃 [6,7,8-ij]喹啉嗪	
CBP	4,4' -N,N' -二噁唑-聯苯	
CPF	9,9-二(4-二噁唑-苯基)芴	
m-MTDAT A	4,4' ,4' ' -三(3-甲基苯 基苯胺)三苯胺	
NPB	N,N' -二-(1-萘基) -N,N' -二苯基-1,1' -聯 苯基-4,4' -二胺	
PBD	2-(4-特丁基苯基)-5-(4- 聯苯基)-1,3,4-噁二唑	

縮寫	全稱	結構式
Pentacene	並五苯	
TPD	N,N'-二苯基-N,N'-雙 (間甲基苯基)-1,1'- 聯苯基-4,4'-二胺	 TPD
苉	二萘嵌苯	
DCJTB	4-4-二氰基亞甲基-2-叔丁 基-6-(1,1,7,7-四甲基-久洛 尼定-9-乙炔基)-4H-吡喃	 DCJTB
DCM	4-二氰亞甲基-2-甲基-6- (p-二甲氨基苯乙炔基) -4H-吡喃	 DCM
Rubrene	5,6,11,12-四苯基並 四苯	 Rubrene

縮寫	全稱	結構式
DCM-1	4-(二巯基亞甲基)-2-甲基-6-(對二甲氨基苯乙炔基)-4H-吡喃	
DMQA	N,N'-二甲基喹吡啶酮	
F4TCNQ	2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基對苯醌	
niBr	N-2,6-二溴苯基-1,8-萘醌亞胺	
TCTA	4,4',4''-三(吡啶-9-基)三苯胺	

縮寫	全稱	結構式
mCP	1,3-二吡啶-9-基苯	
Ir(ppy) ₃	三(2-苯基吡啶)合銱(III)	
Ir(piq) ₃	三(1-苯基-異喹啉)合銱(III)	

【0082】 下文通過實施例進一步說明本發明。

【0083】 實施例 1

本實施例中製備了具有不同熱活化延遲螢光材料摻雜濃度的發光器件，這些器件具有如圖 3 所示的結構。發光層的主體材料（熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4)，主體材料中摻雜的磷光染料 (Ir(ppy)₃)。熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) 為電子傳輸型材料，熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) 為空穴傳輸型材料)：

【0084】 本實施例的器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (2%、3%、10%、14%) 磷光染料 (30nm)
/ Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0085】 其中，磷光之前的括弧中的百分比表示不同的摻雜濃度，在本實施例以及下文中，摻雜濃度均為重量%。

【0086】 所述有機電致發光器件的具體製備方法如下：

【0087】 首先，利用洗滌劑和去離子水對玻璃基片進行清洗，並放置在紅外燈下烘乾，在玻璃上濺射一層陽極材料，膜厚為 150nm；

【0088】 然後，把上述帶有陽極的玻璃基片置於真空腔內，抽真空至 1×10^{-4} Pa，在上述陽極層膜上繼續蒸鍍 NPB 作為空穴傳輸層，成膜速率為 0.1nm/s，蒸鍍膜厚為 40 nm。

【0089】 在空穴傳輸層上蒸鍍發光層，採用雙源共蒸的方法進行，按照主體材料與磷光染料的品質百分比通過膜厚監控儀，調整成膜速率進行控制。蒸鍍膜厚為 30 nm。

【0090】 在發光層之上，繼續蒸鍍一層 Alq₃ 材料作為電子傳輸層，其蒸鍍速率為 0.1 nm/s，蒸鍍總膜厚為 20 nm；

【0091】 最後，在上述發光層之上依次蒸鍍 LiF 層和 Al 層作為器件的陰極層，其中 LiF 層的蒸鍍速率為 0.01~0.02 nm/s，厚度為 0.5 nm，Al 層的蒸鍍速率為 1.0 nm/s，厚度為 150 nm。

【0092】 對比例 1

以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (15%) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm)
/LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

發光層的主體材料為 CBP : BAlq，磷光染料同實施例 1

【0093】 對比例 2

以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (15 %, 20%) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0094】 發光層的主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4)，磷光染料同實施例 1

【0095】 將上面實施例 1 和對比例 1 的有機電致發光器件的性能表示在下表 1 中，下表中發光層組成的百分比表示各材料在發光層中所占的品質百分比：

表 1

器件	發光層組成	發光效率 (cd/A)	亮度 (cd/m ²)	外量子效率 (%)	壽命 T90 (hrs)
實施例 1	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (39wt%)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (59 wt %):磷光染料 (2 wt %)	44.5	5000	12.5	390
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (38 wt %)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (59 wt %):磷光染料 (3 wt %)	46.0	5000	13.3	421
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (36%)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (54%):磷光染料 (10 %)	38.4	5000	11.4	378
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (34%)，熱活	35.1	5000	10.1	370

第 46 頁，共 51 頁(發明說明書)

	化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (52%)) :磷光染料 (14 %)				
對 比 例 1	主體材料 (CBP (34%) : BA1a (51%)) :磷光染料 (15 %)	28.0	5000	8.0	289
對 比 例 2	主體材料 (熱活化延遲螢光材 料 Host1 (1-9) (34%)，熱活化延 遲螢光材料 Host2 (2-4) (51%): 磷光染料 (15 %)	32.7	5000	9.7	345
	主體材料 (熱活化延遲螢光材 料 Host1 (1-9) (32%)，熱活化延 遲螢光材料 Host2 (2-4) (48%): 磷光染料 (20 %)	29	5000	6.4	296

【0096】 由表 1 可以看出，當主體材料中採用了電子傳輸型材料和空穴傳輸型材料的混合物，且二者均選擇 TADF 材料後，其雙熱活化延遲螢光主體材料的發光效率比單主體材料的效率明顯增加，且壽命也明顯比傳統雙主體器件的壽命有所增加。

【0097】 並且，當磷光染料的摻雜濃度在小於 15%的範圍時，其發光效率等均比摻雜濃度 > 15%時的效率高，壽命也有所增加，且節省了高價磷光染料的大量使用。

【0098】 實施例 2

本實施例中製備了具有不同熱活化延遲螢光材料摻雜濃度的發光器件，這些器件具有如圖 3 所示的結構。發光層的主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-4)，調節主體材料 (CBP)，主體材料中摻雜的磷光染料 Ir(piq)₃。熱活化延

遲螢光材料 Host 3 (1-10) 為電子傳輸型材料，調節主體材料 CBP 為空穴傳輸型材料，二者的三線態能級相同)：本實施例的器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (2%、3 %、10%、14 %) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0099】 其中，磷光之前的括弧中的百分比表示不同的摻雜濃度，在本實施例以及下文中，摻雜濃度均為重量%。

【0100】 對比例 3

以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (15 %, 20%) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0101】 發光層的主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10)，調節主體材料 CBP，磷光染料同實施例 2

【0102】 實施例 2 和對比例 3 的有機電致發光器件的性能如下表 2 所示：

表 2

器件	發光層組成	發光效率 (cd/A)	亮度 (cd/m ²)	外量子效率 (%)	壽命 T90 (hrs)
實施例 2	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (59%)，調節主體材料 CBP(39%):磷光染料 (2 %)	48.6	5000	18.0	457
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (59%)，調節主體材料 CBP (38%):磷光染料(3 %)	53.5	5000	19.3	490

對 比 例 3	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (54%)，調節主體材料 CBP (36%):磷光染料 (10%)	45.1	5000	17.4	423
	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (52%)，調節主體材料 CBP (34%):磷光染料 (14%)	42.5	5000	16.9	410
	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (51%)，調節主體 CBP(34%)) :磷光染料 (15%)	41.7	5000	16.8	407
	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (48%)，調節主體 CBP (32%):磷光染料 (20%)	39.2	5000	13.5	389

【0103】 由表 2 可以看出，當磷光染料的摻雜濃度在小於 15%的範圍時，其發光效率等均比摻雜濃度 > 15%時的效率高，壽命也有所增加，且節省了高價磷光染料的大量使用。

【0104】 實施例 3

為測試本發明的主體材料對有機電致發光器件性能的影響，本實施例以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該發光器件的結構如下：
ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料(兩種主體材料的品質比 1:1) : 3% 磷光染料 (Ir(ppy)₃) (30nm) / Bphen (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)。

【0105】 有機電致發光器件的性能表示在下表 3 中：

表 3

器件	發光層結構	發光效率	亮度	外量子效	壽命 T90
----	-------	------	----	------	--------

第 49 頁，共 51 頁(發明說明書)

		(cd/A)	(cd/m ²)	率 (%)	(hrs)
OLED 3	主體材料(熱活化 延遲螢光材料 1-1, 調節主體材料 niBr):磷光染料	45.1	5000	13.4	385
OLED 4	主體材料(熱活化 延遲螢光材料 1-10, 調節主體材 料 CBP):磷光染料	57.2	5000	17.6	510
OLED 5	主體材料(熱活化 延遲螢光材料 3-10, 調節主體材 料 TCTA):磷光染 料	51.0	5000	15.7	497
OLED 6	主體材料(熱活化 延遲螢光材 2-5, 調 節主體材料 mCP: 磷光染料:磷光染 料	46.2	5000	14.2	387
OLED 7	主體材料(熱活化 延遲螢光材料 1-1, 熱活化延遲螢 光材料 3-1):磷光 染料	54.6	5000	16.8	459
OLED 8	主體材料(熱活化 延遲螢光材料 1-2, 熱活化延遲螢 光材料 2-4):磷光 染料	63.4	5000	19.5	513
OLED 9	主體材料(熱活化 延遲螢光材料 1-9, 熱活化延遲螢 光材料 3-4):磷光 染料	48.7	5000	16.4	335
OLED 10	主體材料(熱活化 延遲螢光材料 1-14, 熱活化延遲 螢光材料 3-7):磷 光染料	38.9	5000	14.7	412

【0106】 以上所述實施例僅是為充分說明本發明而所舉的較佳的實施例，
本發明的保護範圍不限於此。本技術領域的技術人員在本發明基礎上所作的等

同替代或變換，均在本發明的保護範圍之內。本發明的保護範圍以申請專利範圍為準。

【符號說明】

【0107】

01 基板

02 陽極

03 陰極

04 空穴注入層

05 空穴傳輸層

06 發光層

07 電子傳輸層

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件，包括發光層，其特徵在於，所述發光層的主體材料由兩種材料構成，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料中的至少一種為熱活化延遲螢光材料；所述主體材料中摻雜磷光染料，所述磷光染料在所述發光層中所占比例 < 15 重量%，

所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，並且相差為 0~0.3 eV 之間；或者，所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，其差值為 1.0 eV 以上，並且，其 n- π 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值為 -0.1~0.1 eV。

【第2項】根據請求項 1 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述磷光染料在所述發光層中所占比例為 2 重量%~10 重量%。

【第3項】根據請求項 1 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述磷光染料在所述發光層中所占比例為 2 重量%~3 重量%。

【第4項】根據請求項 1 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述熱活化延遲螢光材料為存在電荷轉移躍遷的材料，熱活化延遲螢光材料中同時存在給體基團單元和受體基團單元，

所述給體基團單元為一個給體基團或兩個以上的給體基團連接構成的基團；

所述受體基團單元為一個受體基團或兩個以上的受體基團連接構成的基團；

所述給體基團選自吡啶並噁唑基，噁唑基，聯噁唑基，三苯胺基，吩噁嗪基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吡啶並噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的聯噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的三苯胺基，或者 C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吩噁嗪基；

所述受體基團選自萘基，蔥基，菲基，芘基，三嗪基，苯並咪唑基，氰基，吡啶基，噻吩基，菲並咪唑基，萘並噁唑基，苯並噁唑基，噁二唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔥基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的芘基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的三嗪基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、

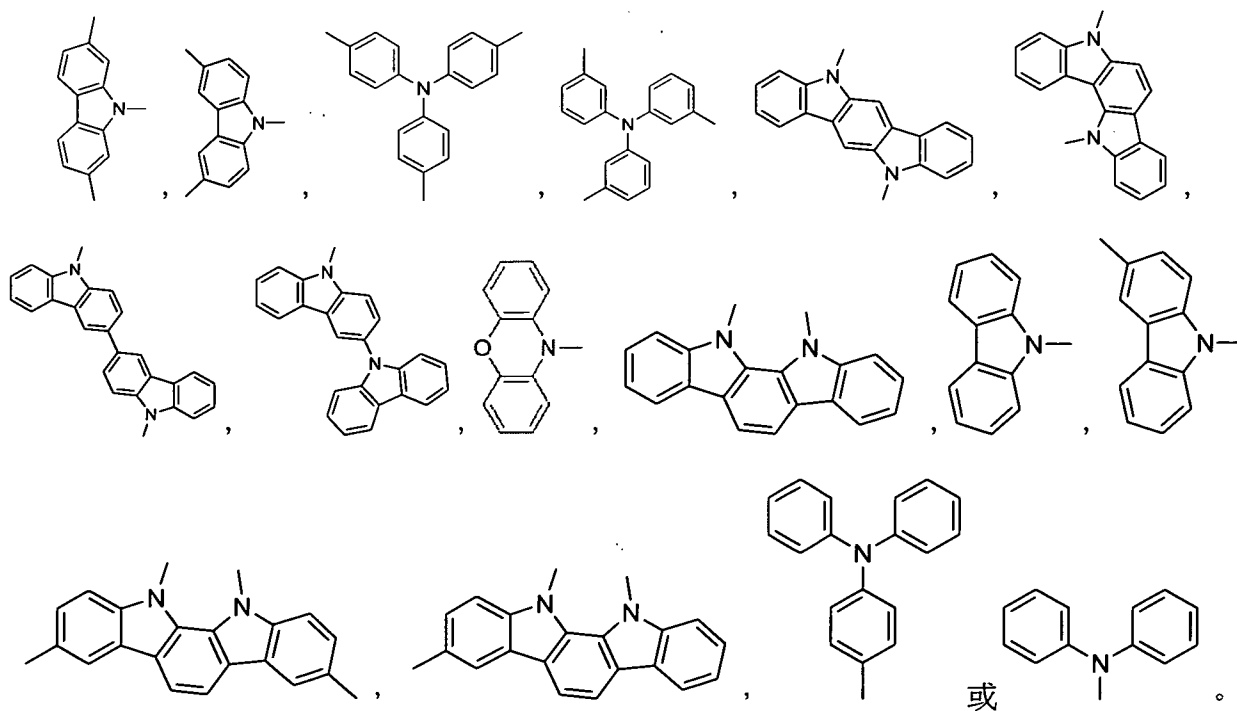
乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並咪唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的吡啶基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噻基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲並咪唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘並噻唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並噻唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噁二唑基；

其中，一種或多種所述給體基團單元與一種或多種所述受體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料；或者，一種或多種所述給體基團單元和一種或多種所述受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，所述連接基團為具有空間位阻的基團。

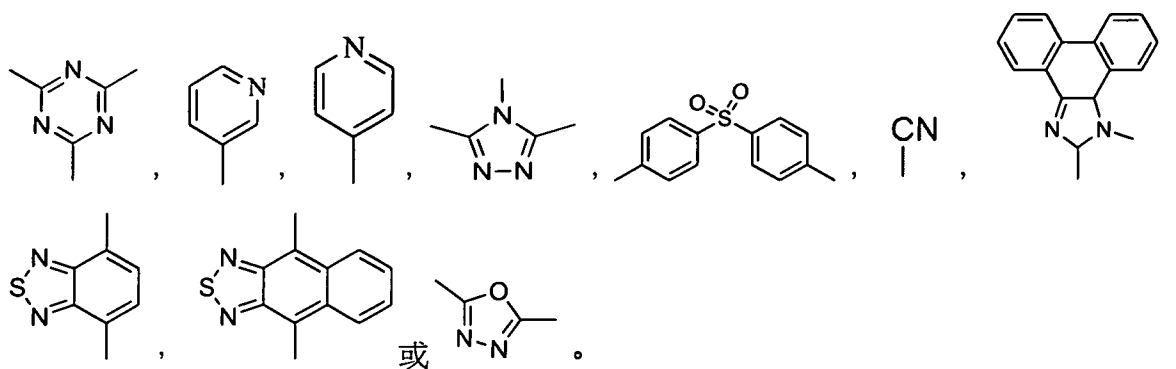
【第5項】 根據請求項4所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，一種或兩種給體基團單元和一種或兩種受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，或者一種或兩種受體基團單元與一種或兩種給體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料。

【第6項】 根據請求項4所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述連接基團選自螺芴基，苯基，聯苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的螺芴基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的聯苯基。

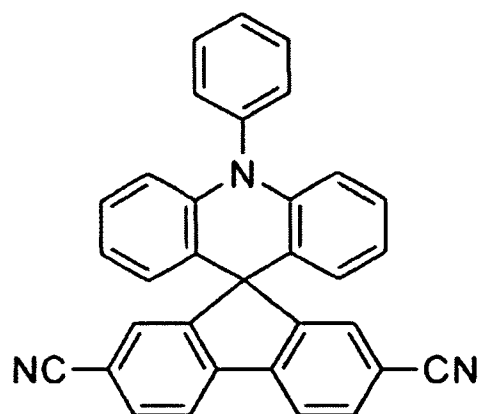
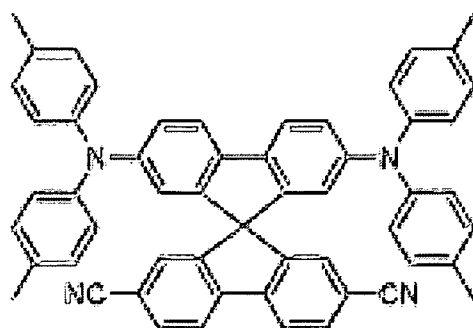
【第7項】 根據請求項4所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述給體基團選自以下基團：

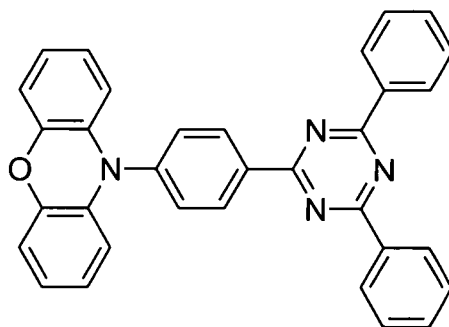


【第8項】根據請求項4所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述受體基團選自以下基團：

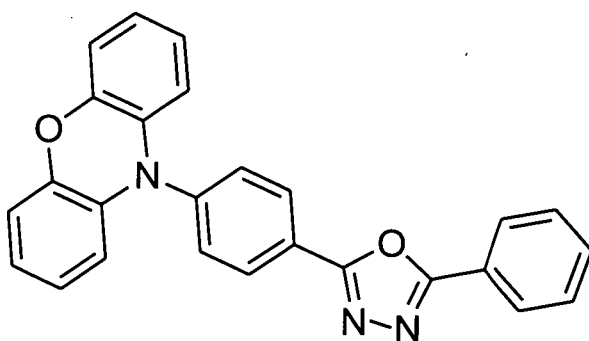


【第9項】根據請求項4所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述熱活化延遲螢光材料為具有如下結構的化合物：

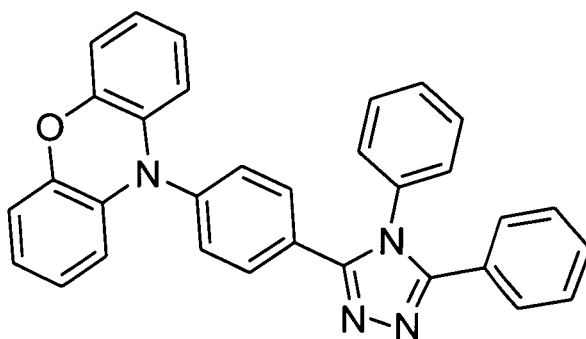




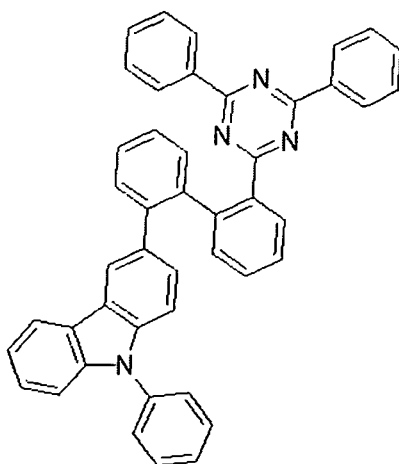
1-3



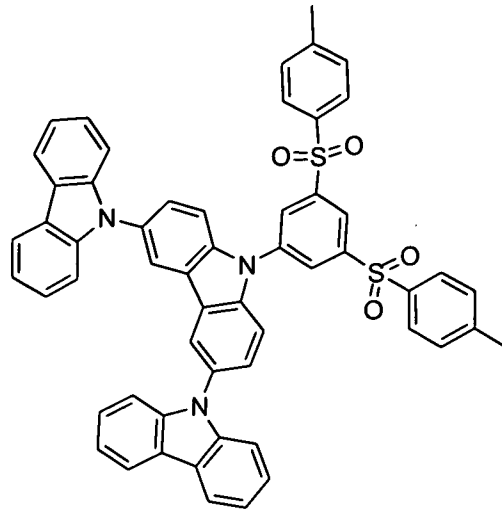
1-4



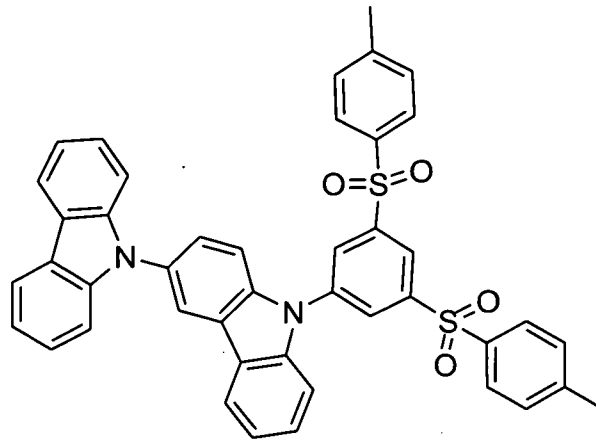
1-5



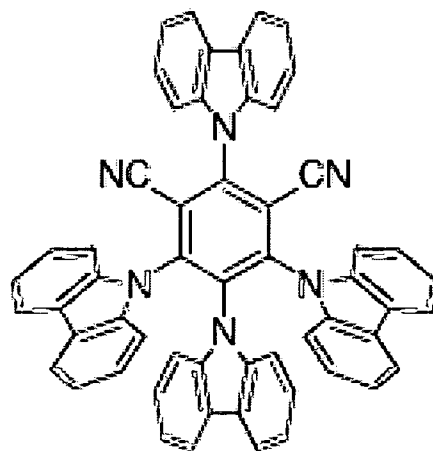
1-6



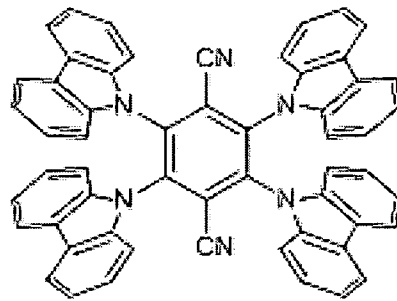
1-7



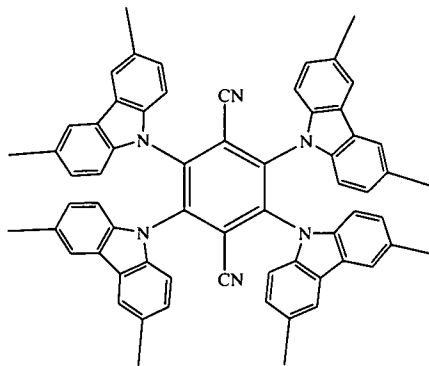
1-8



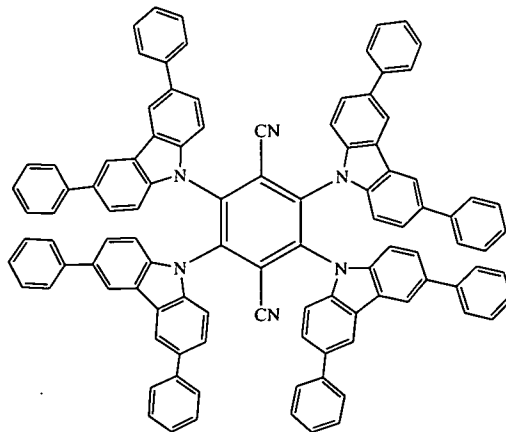
1-9



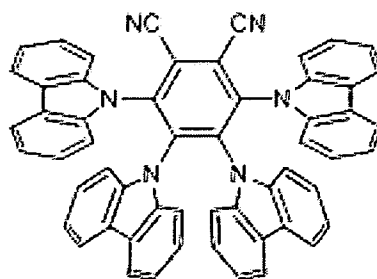
1-10



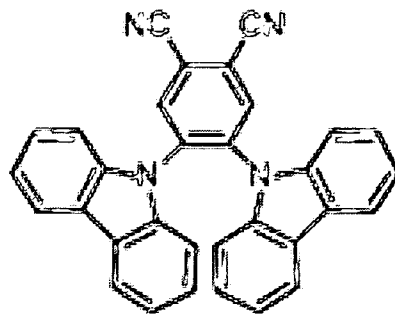
1-11



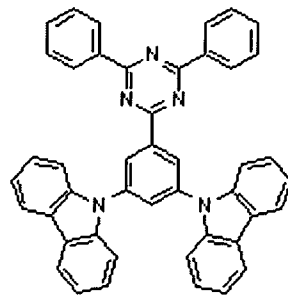
1-12



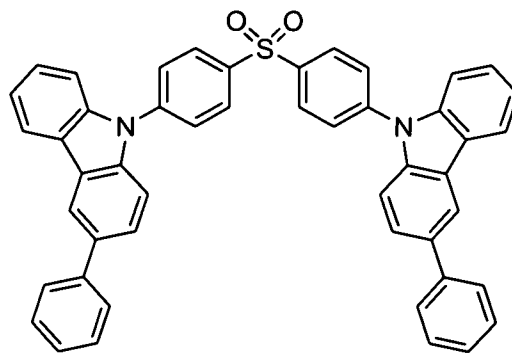
1-13



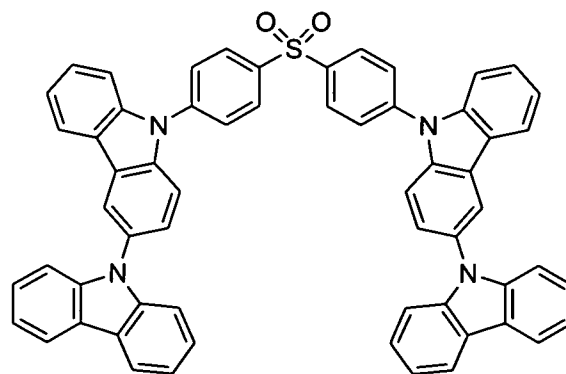
1-14



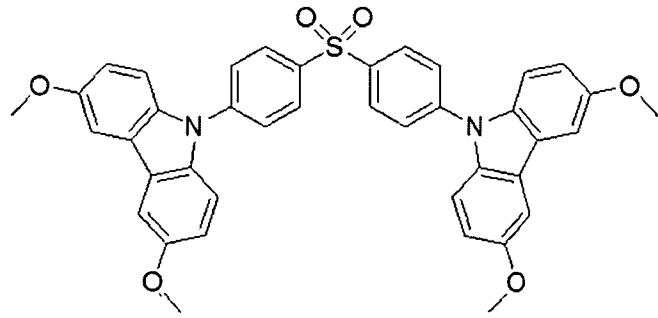
1-15



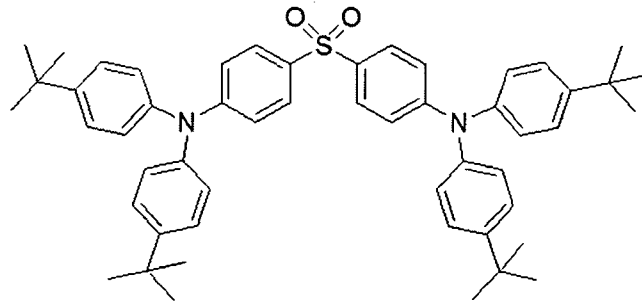
2-1



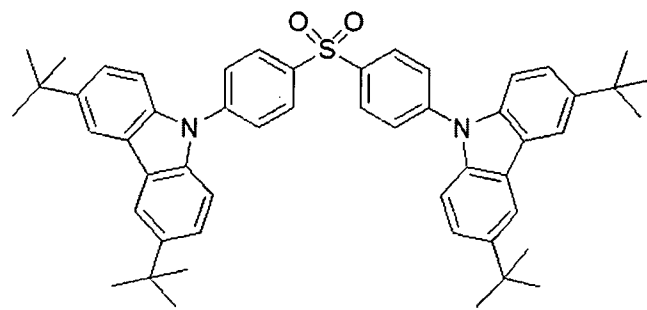
2-2



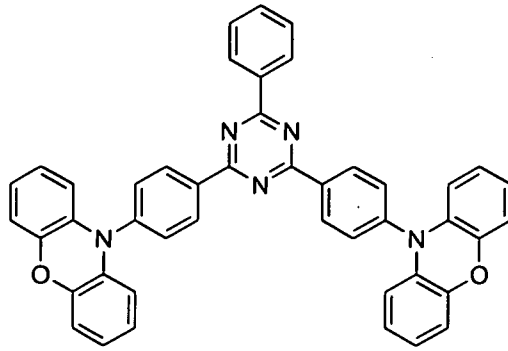
2-3



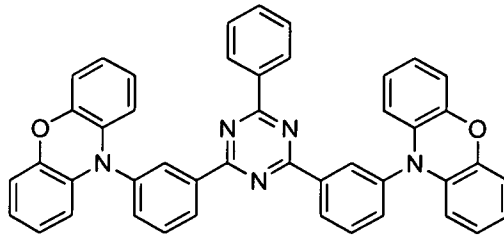
2-4



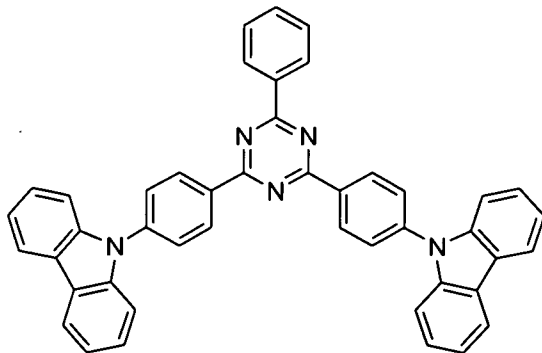
2-5



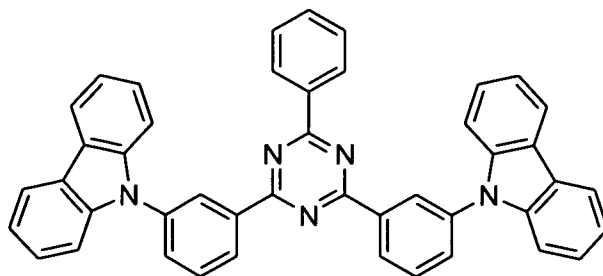
2-6



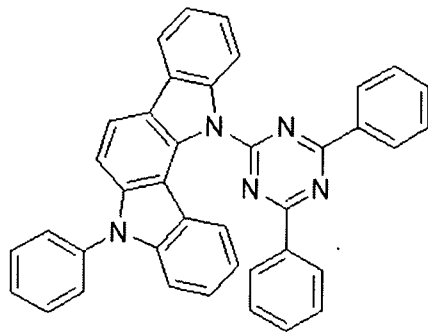
2-7



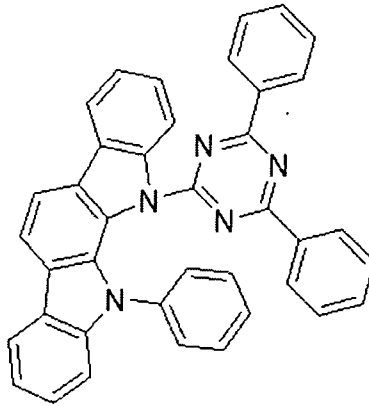
2-8



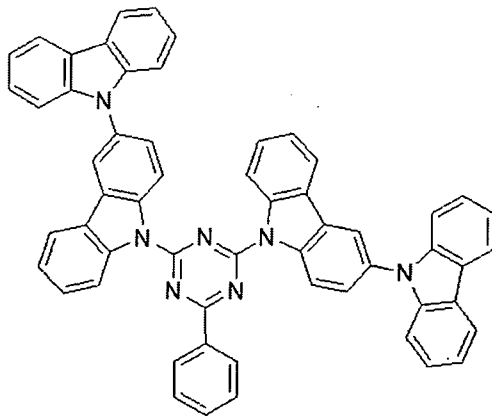
2-9



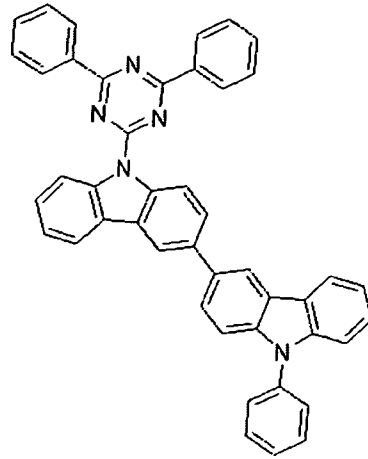
2-10



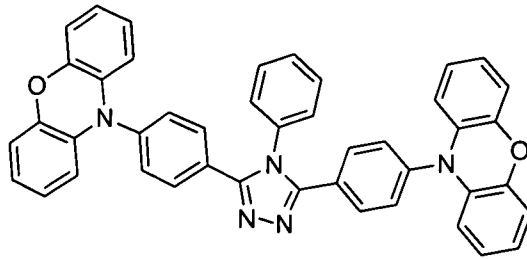
2-11



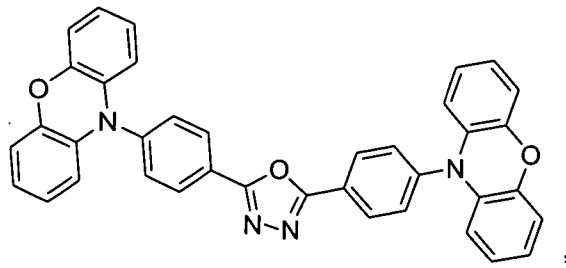
2-12



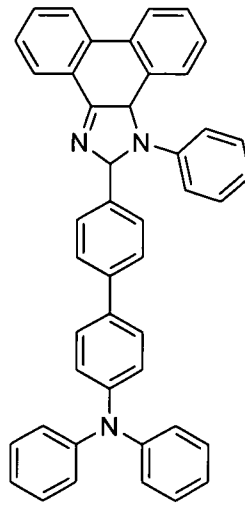
2-13



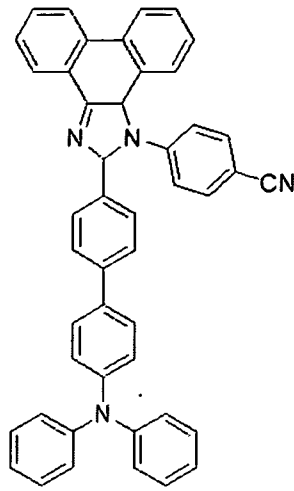
2-14



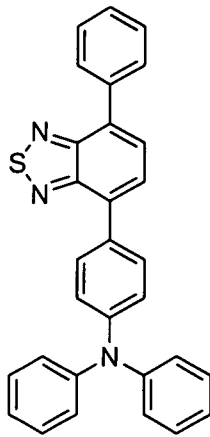
2-15



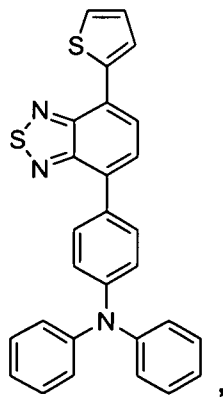
3-1



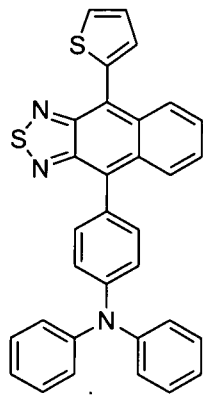
3-2



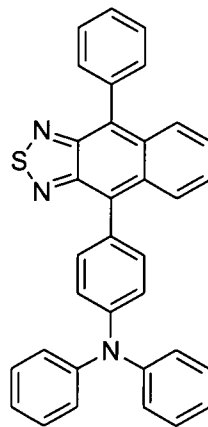
3-3



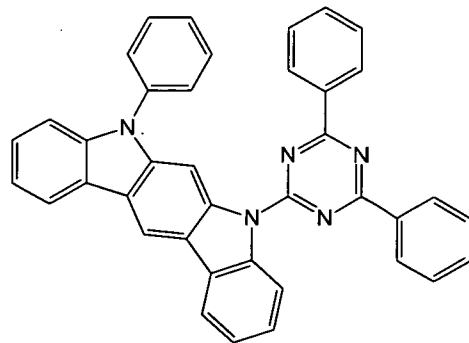
3-4



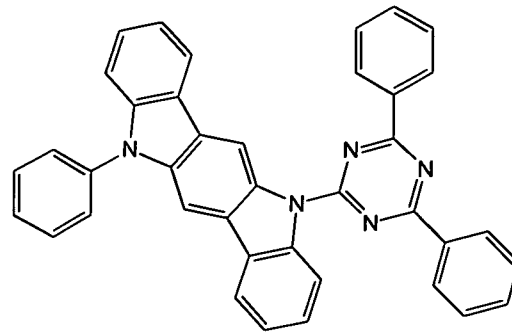
3-5



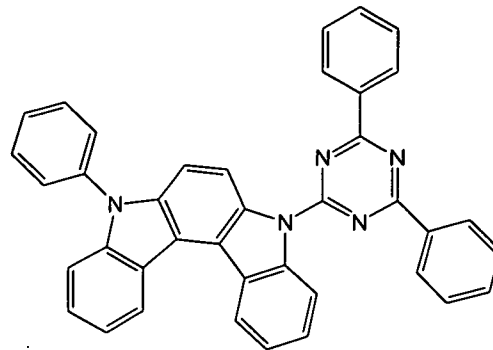
3-6



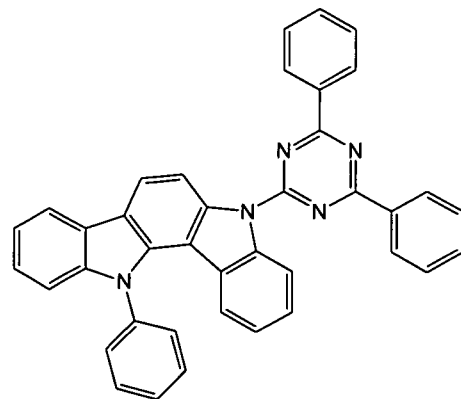
3-7



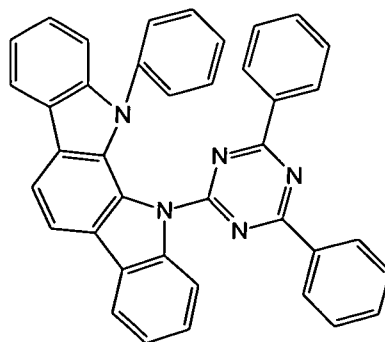
3-8



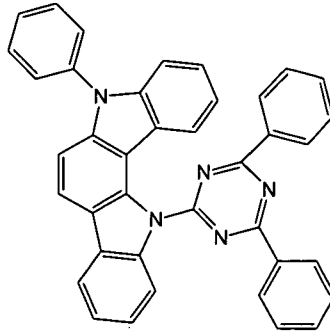
3-9



3-10



3-11



3-12。

【第10項】 根據請求項 1~9 中任一項所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述構成主體材料的兩種材料均為熱活化延遲螢光材料。

【第11項】 根據請求項 1~9 中任一項所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，構成主體材料的兩種材料，一種為熱活化延遲螢光材料，另一種為調節主體材料，該主體材料中的熱活化延遲螢光材料的三線態能級與調節主體材料的三線態能級相等。

【發明圖式】

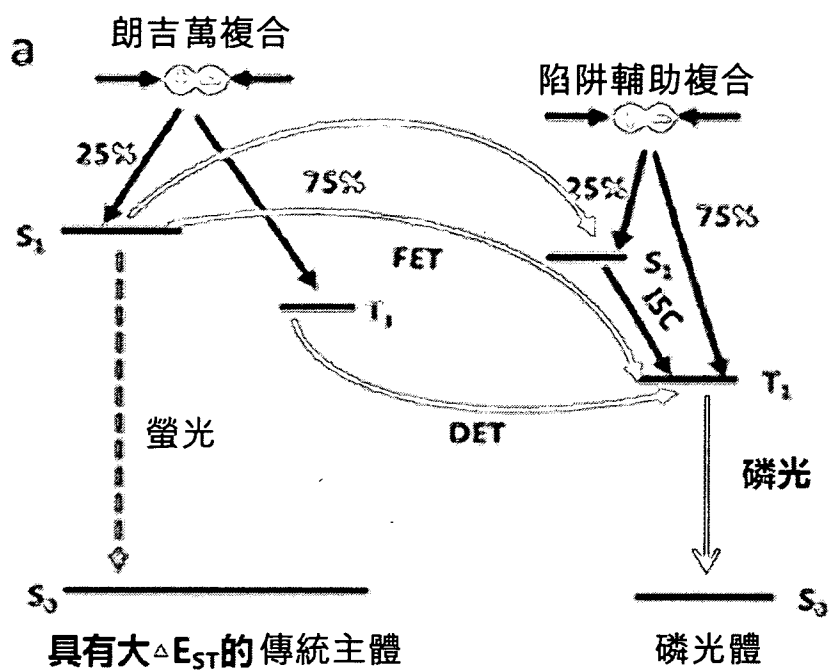


圖1

03
07
06
05
04
02
01

圖2

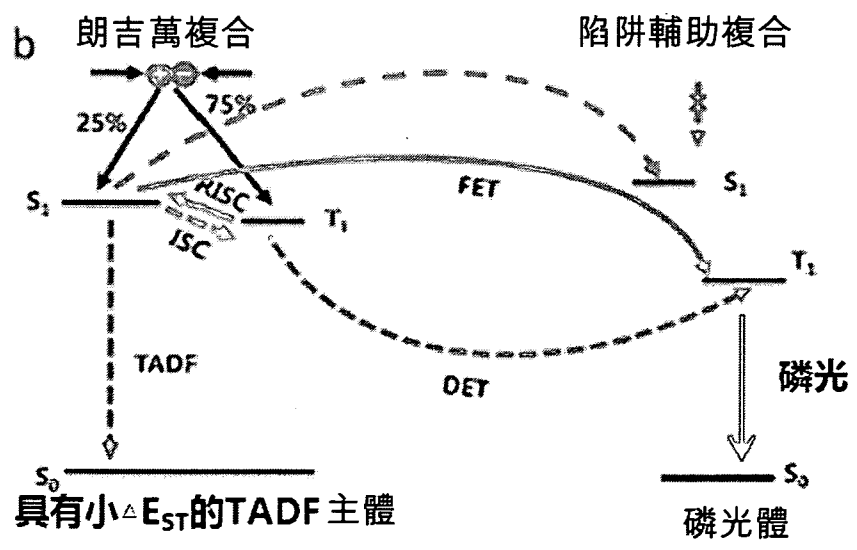


圖3

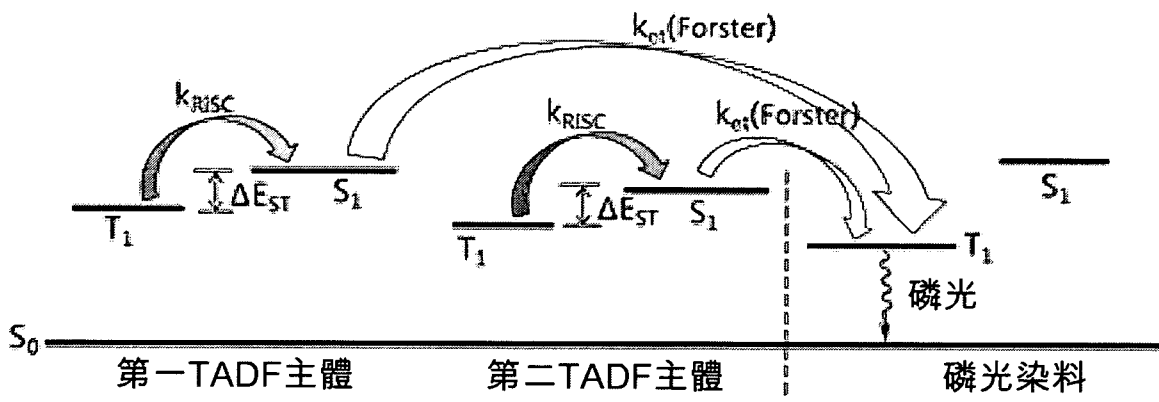


圖4

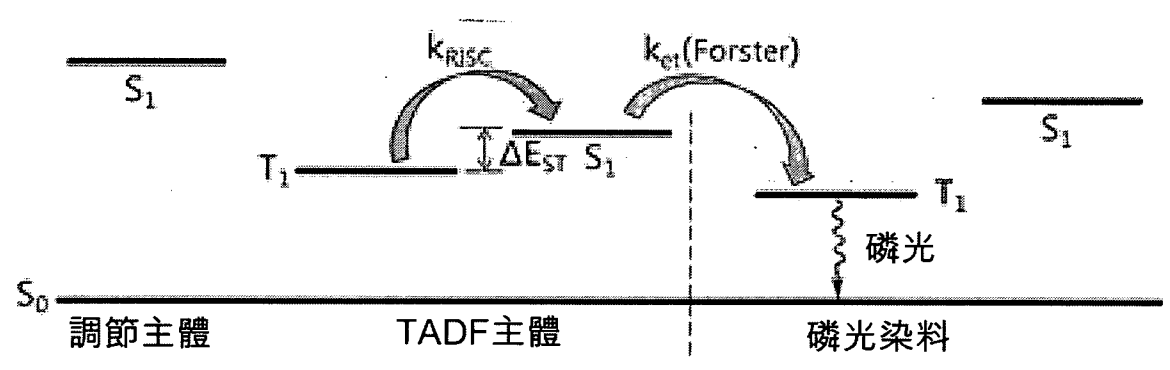


圖5

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件**【英文發明名稱】** Thermal activation sensitized phosphorescent organic electroluminescent device**【中文】**

本發明公開了一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件，包括發光層，發光層的主體材料由兩種材料構成，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，該兩種材料中的至少一種為熱活化延遲螢光材料；主體材料中摻雜磷光染料，磷光染料在發光層中所占比例 < 15 重量%；熱活化延遲螢光材料的CT激發態的三線態能級高於n- π 激發態的三線態能級，並且相差為0~0.3 eV之間；或者，熱活化延遲螢光材料的CT激發態的三線態能級高於n- π 激發態的三線態能級，其差值為1.0 eV以上，並且，其n- π 激發態的第二三線態能級和CT激發態的第一單線態能級的差值為-0.1~0.1 eV。

【指定代表圖】 圖3**【代表圖之符號簡單說明】**

【發明說明書】

【中文發明名稱】一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件

【英文發明名稱】Thermal activation sensitized phosphorescent organic electroluminescent device

【技術領域】

【0001】 本發明屬於有機電致發光器件領域，具體涉及一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件。

【先前技術】

【0002】 目前，現有技術中，有機電致發光器件的發光層一般由主體材料摻雜染料構成，傳統的雙主體發光層由：雙主體摻雜染料（螢光或磷光），這種雙主體發光層的主體材料不具備熱延遲螢光效應，染料也沒有熱延遲螢光特性。

【0003】 在電致激發的條件下，有機電致發光器件會產生 25%的單線態和 75%的三線態。傳統的螢光材料由於自旋禁阻的原因只能利用 25%的單線態激子，從而外量子效率僅僅限定在 5%以內。幾乎所有的三線態激子只能通過熱的形式損失掉。爲了提高有機電致發光器件的效率，必須充分利用三線態激子。

【0004】 爲了利用三線態激子，研究者提出了許多方法。最爲顯著的是磷光材料的利用。磷光材料由於引入了重原子，存在旋軌耦合效應，因此可以充分利用 75%的三線態，從而實現 100%的內量子效率。然而磷光材料由於使用了稀有的重金屬，使得材料昂貴，不利於降低產品的成本。如果螢光器件能夠很好的利用三線態激子則能很好地解決這個問題。研究者提出了在螢光器件中利用三線態淬滅產生單線態來提高螢光器件的效率，但是這種方法理論能達到的

最大外量子效率僅僅有 62.5%，遠低於磷光材料。因此尋找新的技術充分利用螢光材料的三線態能級提高發光效率是非常必要的。

【0005】 日本九州大學 Adachi 等人提出了實現高效率螢光 OLED 的新途徑：熱活化延遲螢光 (TADF) 材料。該類材料的單線態-三線態能隙 (ΔE_{ST}) 很小，不發光的三線態激子可在環境熱量的作用下上轉換為可發光的單線態激子。但是該類材料直接作為發光層，器件距離實用化水準較遠，效率不夠高，壽命也較短，且衰減 (roll-off) 較為嚴重。

【0006】 熱活化敏化發光機理，利用熱活化延遲螢光材料作為主體，磷光做染料，可實現高效率、低電壓、長壽命的器件。原因在於，傳統的熱延遲螢光，其能量轉換和發光都是同一個材料，而熱活化敏化器件，能量轉換和發光不是同一個材料，可保證三線態能量的充分利用，提升效率，同時減少高亮度下 roll-off 的問題，延長器件壽命。

【0007】 如圖 1 所示，當電子、空穴在有機分子中經過朗吉萬複合後，會因電子自旋對稱方式的不同，產生兩種激發態形式為單重激發態和三重激發態。在磷光器件的主客發光體系統中，有兩種發光機制分別為能量轉移和陷阱輔助方式。能量轉移包含長距離的 Forster 轉移和短距離 Dexter 轉移方式。陷阱輔助方式是通過電子和空穴直接在客發光體上再結合形成激子進而激發客發光體發光。常規的磷光摻雜體系，主體三線態到客體三線態能量的傳遞只能通過短程的 Dexter 能量傳遞，為減小主客體之間距離，促進能量完全傳遞，要求磷光的摻雜濃度較高 (15-20 重量%)。這會導致成本較高，同時會引起器件效率的衰減。

【發明內容】

【0008】 為了解決上述技術問題，本發明提供了一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件。

【0009】 本發明的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，包括發光層，所述發光層的主體材料由兩種材料構成，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料中的至少一種為熱活化延遲螢光

材料；所述主體材料中摻雜磷光染料，磷光染料在發光層中所占比例 < 15 重量 %。

【0010】 所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，並且相差為 0~0.3 eV 之間的材料；或者，所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 n- π 激發態的三線態能級，其差值為 1.0 eV 以上，並且，其 n- π 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值為 -0.1~0.1 eV。

【0011】 優選地，磷光染料在發光層中所占比例為 2 重量%~10 重量%，更優選為 2 重量%~3 重量%。

【0012】 優選地，所述熱活化延遲螢光材料為存在電荷轉移躍遷的材料，熱活化延遲螢光材料中同時存在給體基團單元和受體基團單元。

【0013】 所述給體基團單元為一個給體基團或兩個以上的給體基團連接構成的基團。

【0014】 所述受體基團單元為一個受體基團或兩個以上的受體基團連接構成的基團。

【0015】 所述給體基團選自吡啶並噁唑基，噁唑基，聯噁唑基，三苯胺基，吩噁嗪基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吡啶並噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的聯噁唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的三苯胺基，或者 C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吩噁嗪基。

【0016】 所述受體基團選自萘基，蔥基，菲基，芘基，三嗪基，苯並咪唑基，氰基、吡啶基，靛基，菲並咪唑基，萘並噁唑基，苯並噁唑基，噁二唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘基，

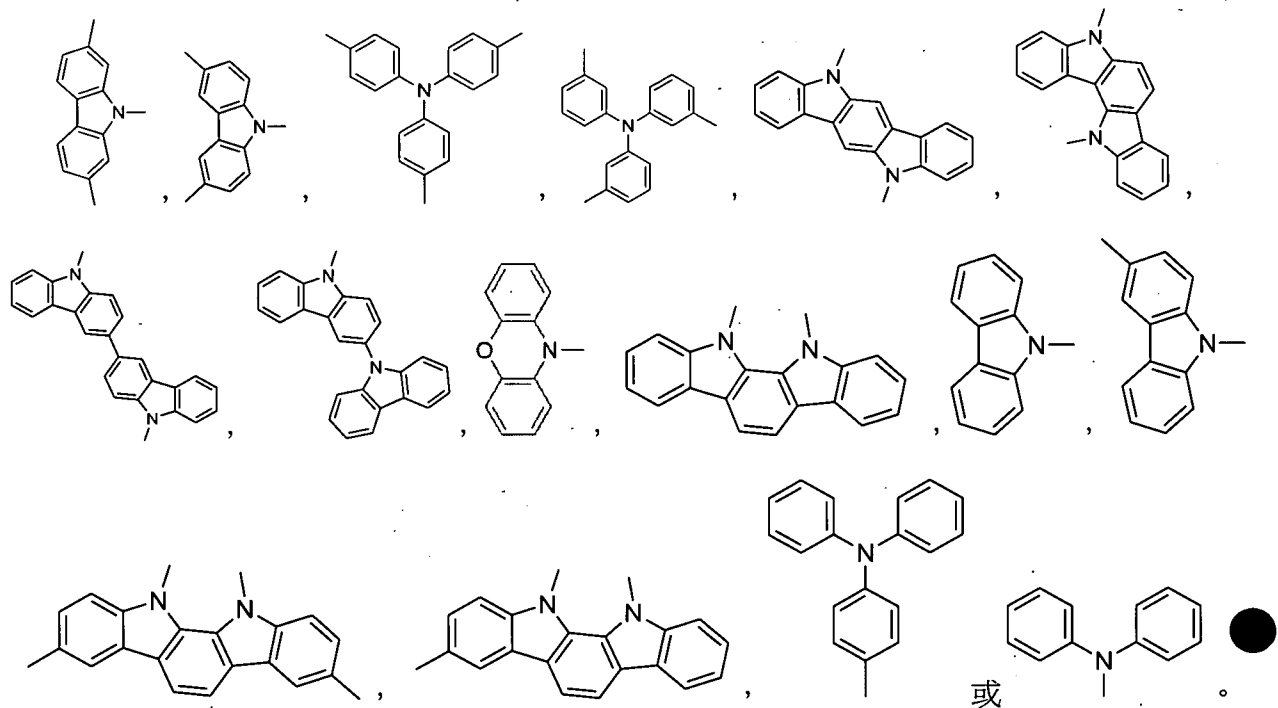
C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔥基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的芘基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的三嗪基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並咪唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的吡啶基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噻吩基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲並咪唑基；C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘並噻唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並噻唑基，C₁₋₆的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噁二唑基。

【0017】 其中，一種或多種所述給體基團單元與一種或多種所述受體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料；或者，一種或多種所述給體基團單元和一種或多種所述受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，所述連接基團為具有空間位阻的基團。

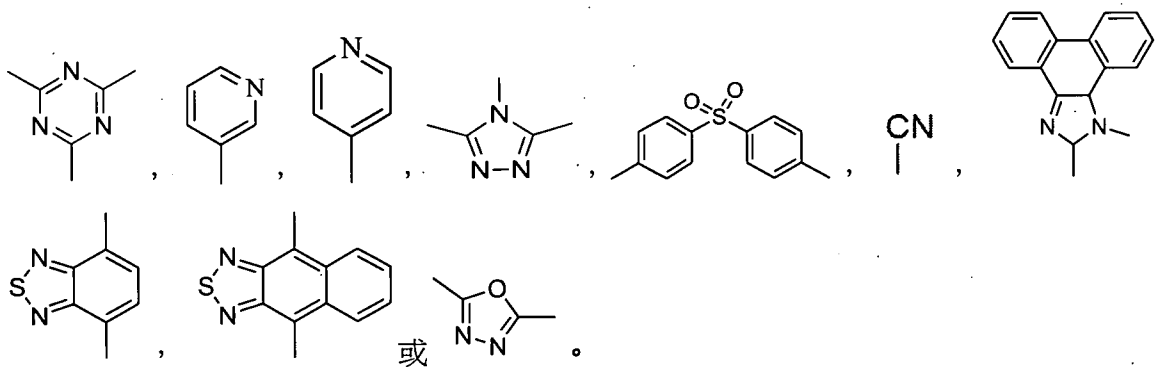
【0018】 優選地，一種或兩種給體基團單元和一種或兩種受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，或者一種或兩種受體基團單元與一種或兩種給體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料。

【0019】 優選地，所述連接基團選自螺芴基，苯基，聯苯基，C₁₋₆的烷基或苯基的其中至少一種取代的螺芴基，C₁₋₆的烷基或苯基的其中至少一種取代的苯基，C₁₋₆的烷基或苯基的其中至少一種取代的聯苯基。

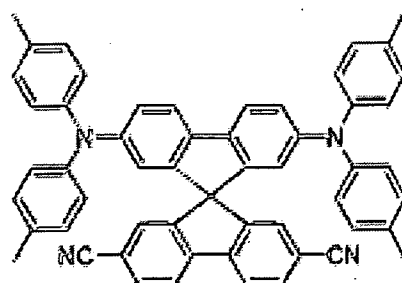
【0020】 優選地，所述給體基團選自以下基團：



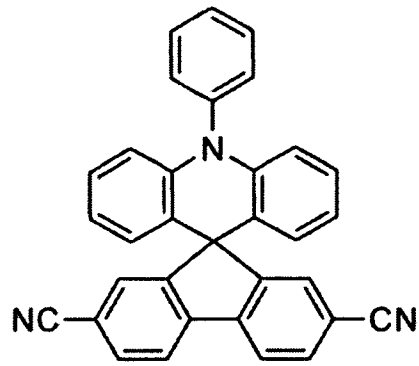
【0021】 優選地，所述受體基團選自以下基團：



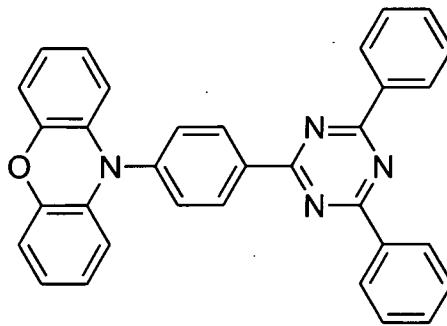
【0022】 優選地，所述熱活化延遲螢光材料為具有如下結構的化合物：



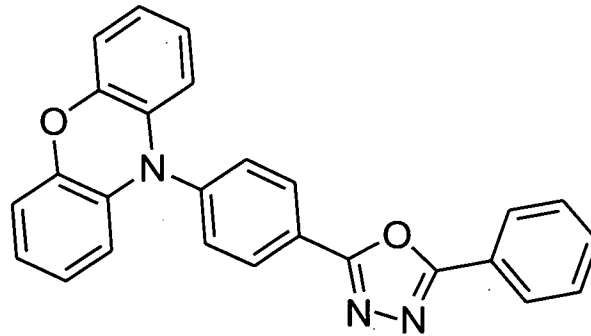
1-1



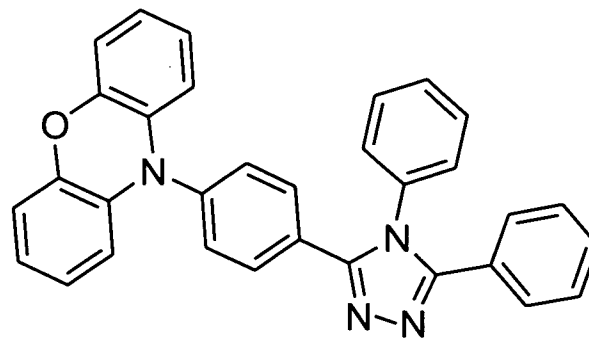
1-2



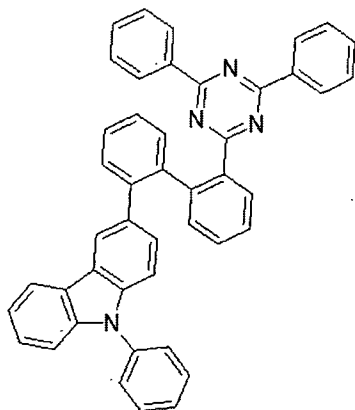
1-3



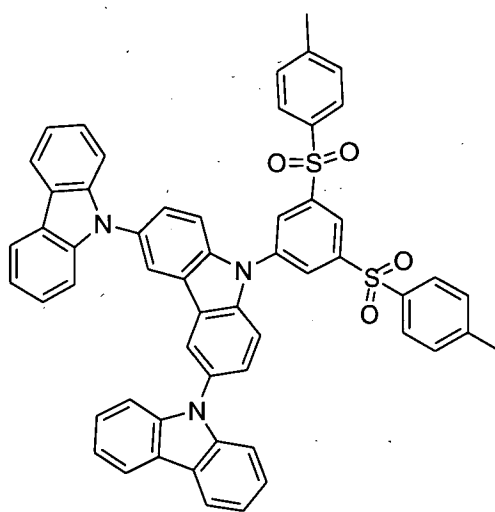
1-4



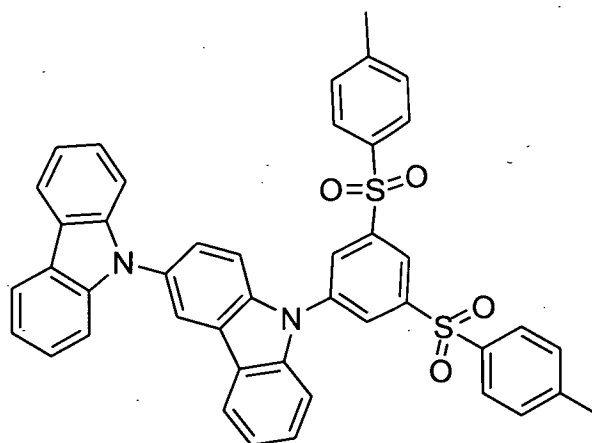
1-5



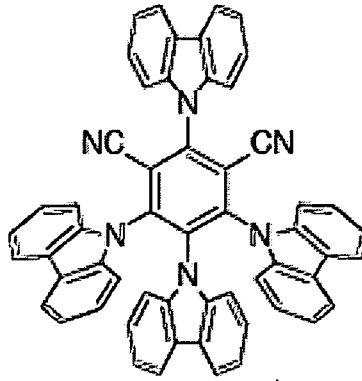
1-6



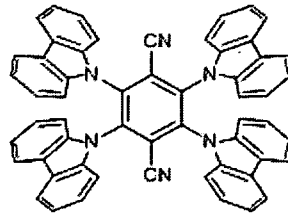
1-7



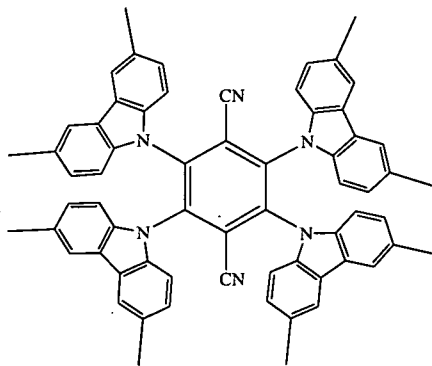
1-8



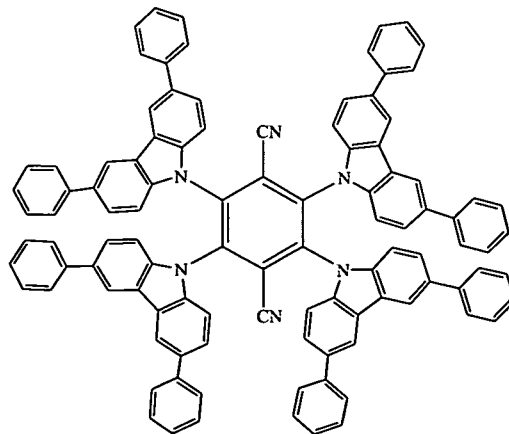
1-9



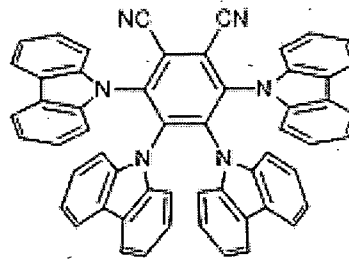
1-10



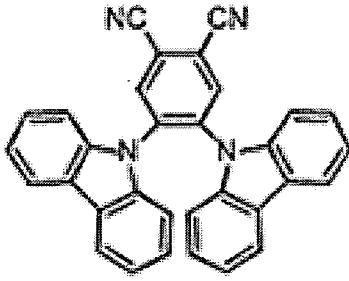
1-11



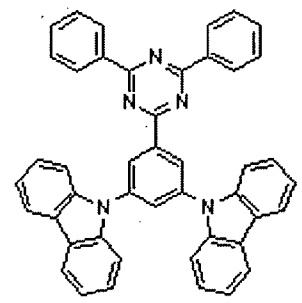
1-12



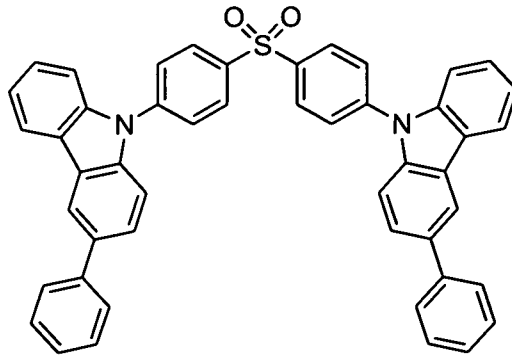
1-13



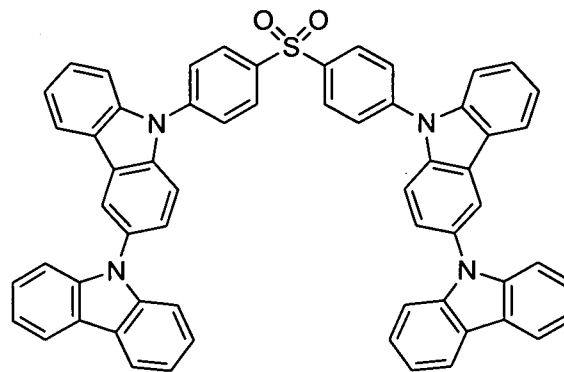
1-14



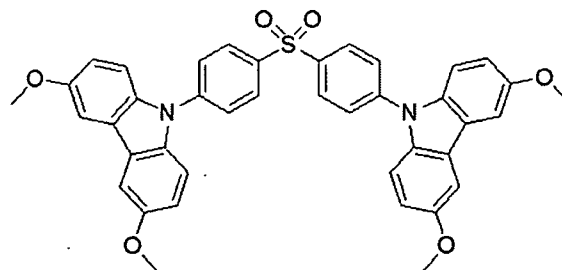
1-15



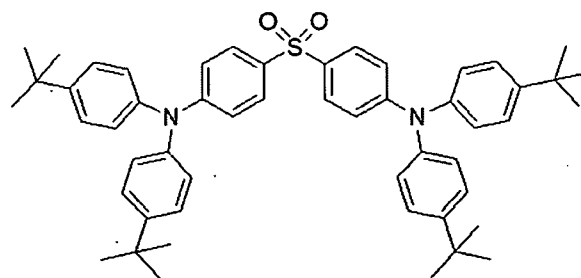
2-1



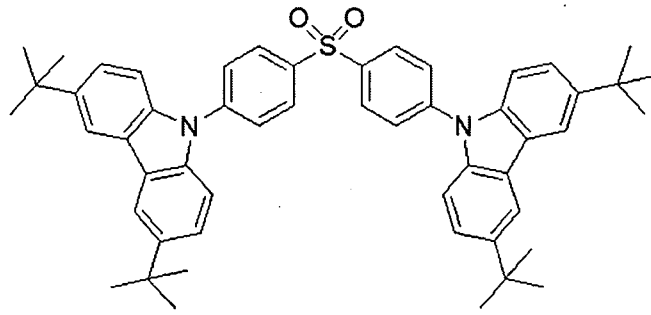
2-2



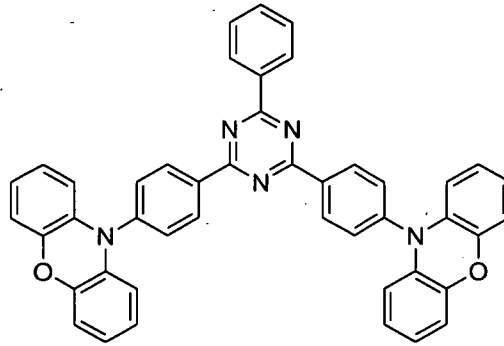
2-3



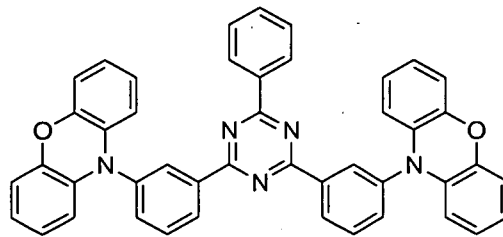
2-4



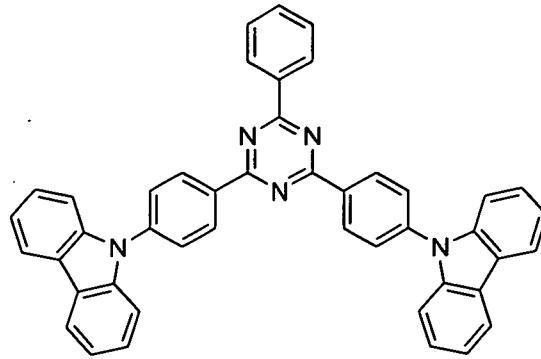
2-5



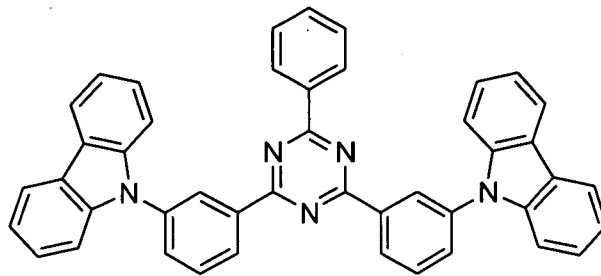
2-6



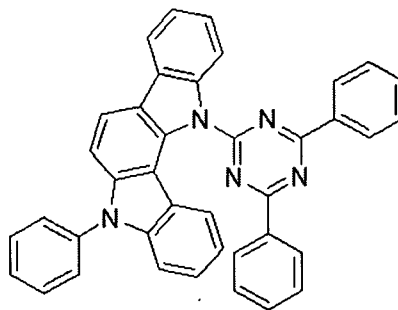
2-7



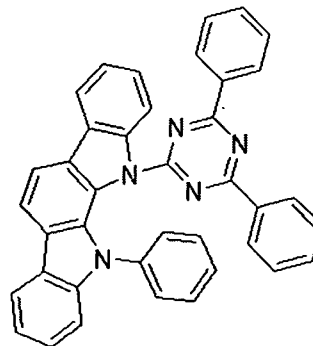
2-8



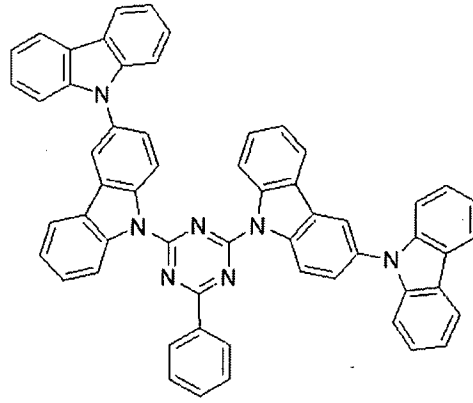
2-9



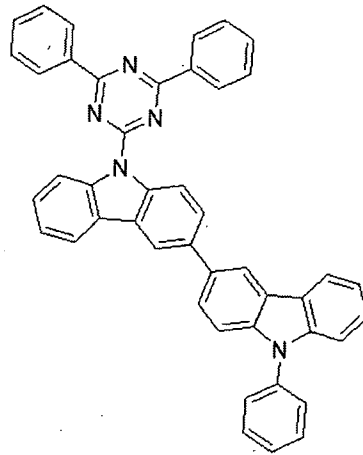
2-10



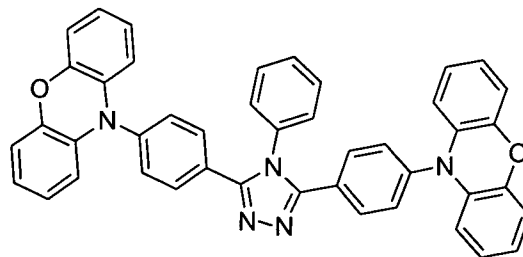
2-11



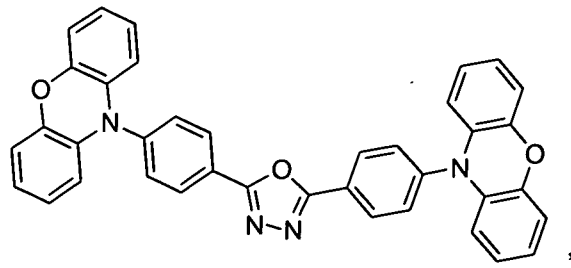
2-12



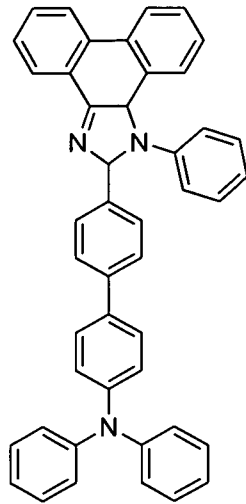
2-13



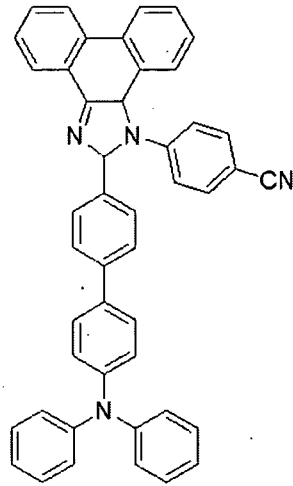
2-14



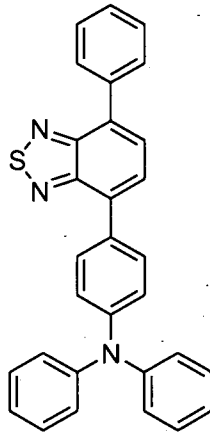
2-15



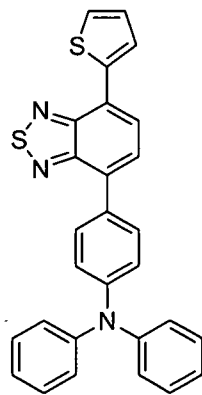
3-1



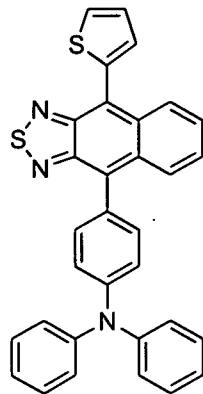
3-2



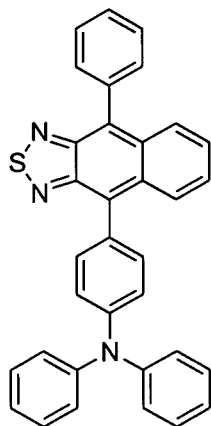
3-3



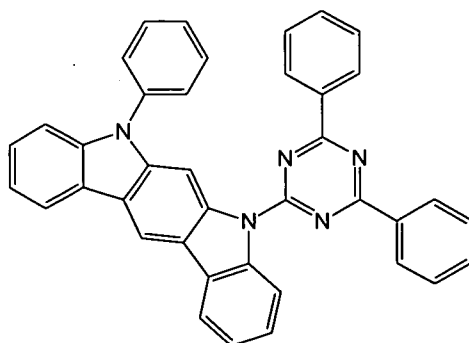
3-4



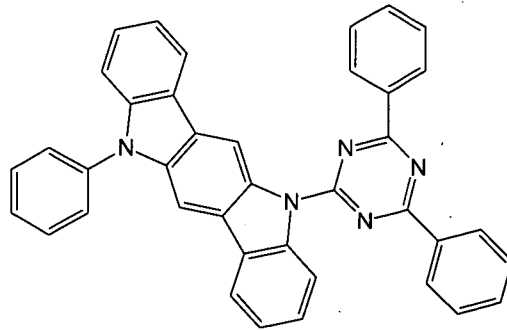
3-5



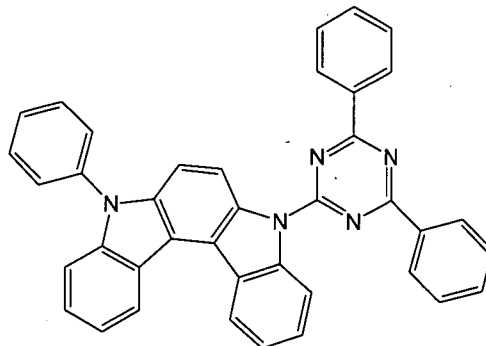
3-6



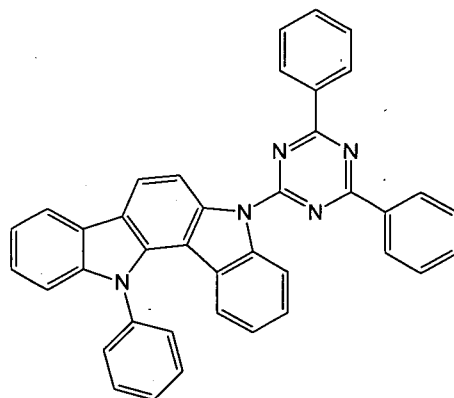
3-7



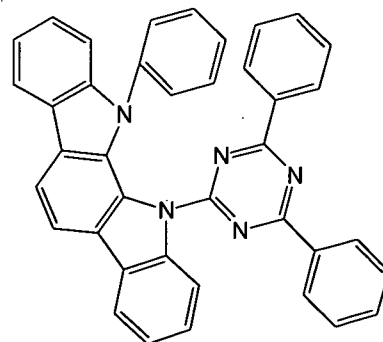
3-8



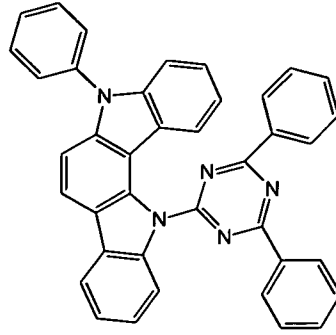
3-9



3-10



3-11



3-12。

【0023】 作為其中一實施方案，所述構成主體材料的兩種材料均為熱活化延遲螢光材料。

【0024】 優選地，構成主體材料的兩種材料，一種為熱活化延遲螢光材料，另一種為調節主體材料，主體材料中的熱活化延遲螢光材料的三線態能級與調節主體材料的三線態能級相等。

【0025】 本發明的優點在於：

本發明熱活化敏化磷光器件，發光層的主體材料中的一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料的至少其中一種為熱活化延遲螢光材料，如此將三線態激子轉換為單線態，以長程的 Forster 能量傳遞為主，降低摻雜比例（<3%）節省成本，有效抑制衰減，延長壽命。同時能量的轉換和發光不在同一個材料，器件的性能更優。

【圖式簡單說明】

【0026】 圖 1 是傳統的 OLED 發光層磷光體系能量傳遞示意圖。

【0027】 圖 2 是本發明的有機電致發光器件的結構示意圖。

【0028】 圖 3 是本發明的 OLED 發光層熱活化敏化磷光體系能量傳遞示意圖。

【0029】 圖 4 是本發明中主體材料為兩種 TADF 材料的 OLED 發光層的能量傳遞示意圖。

【0030】 圖 5 是本發明中主體材料的一種為 TADF 材料，另一種為調節主體材料的 OLED 發光層的能量傳遞示意圖。

【實施方式】

【0031】 下面結合附圖和具體實施例對本發明作進一步說明，以使本領域的技術人員可以更好的理解本發明並能予以實施，但所舉實施例不作爲對本發明的限定。

【0032】 如圖 2 所示，本發明的有機電致發光器件包括在基板 01 上依次沉積彼此層疊的陽極 02、空穴注入層 04、空穴傳輸層 05、發光層 06、電子傳輸層 07 及陰極 03。

【0033】 本發明的熱活化敏化有機電致發光器件，包括發光層，所述發光層的主體材料是爲兩種材料的混合物，該兩種材料的其中一種爲空穴傳輸型材料，另一種爲電子傳輸型材料，且該兩種材料的至少其中一種爲熱活化延遲螢光材料；所述主體材料中摻雜磷光染料，磷光染料在所述主體材料中的摻雜濃度爲 < 15 重量%，優選爲 2 重量%~10 重量%，更優選爲 2 重量%~3 重量%。

【0034】 所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，並且相差爲 0~0.3 eV 之間；或者，所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，其差值爲 1.0 eV 以上的材料，並且，所述熱活化延遲螢光材料的 $n-\pi$ 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值爲 -0.1~0.1 eV。

【0035】 如圖 3 所示，本發明熱活化敏化磷光器件，發光層的主體材料中的一種爲空穴傳輸型材料，另一種爲電子傳輸型材料，且該兩種材料的至少其中一種爲熱活化延遲螢光材料，如此將主體材料的三線態激子能量通過反系間竄躍到單線態，然後通過長程的 Forster 能量傳遞到磷光材料的三線態，改善了主客發光體間的能量轉移關係，這樣可降低摻雜比例 (<15%) 節省成本，有效抑制衰減，延長壽命。同時能量的轉換和發光不在同一個材料，器件的性能更優。

【0036】 本發明中，優選地，所述熱活化延遲螢光材料爲 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，並且相差爲 0~0.3 eV 之間的材料；或者，所述熱活化延遲螢光材料爲 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，其差值爲 1.0 eV 以上，並且， $n-\pi$ 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值爲 -0.1~0.1 eV 的材料。

【0037】 本發明中的熱活化延遲螢光材料爲 CT 激發態的三線態與 $n-\pi$ 激發態的三線態能級相差很小 (0~0.3 eV) 的材料以及兩者相差很大 (≥ 1.0 eV) 但是 $n-\pi$ 激發態的第二三線態要稍小或稍高於 CT 激發態的第一單線態的材料 (二者相差 0~0.1 eV)。本發明所選的

材料在空間上都存在相互分離的給體基團和受體基團，從而導致了 HOMO 與 LUMO 能級的空間分離，減小了重疊積分，因此材料的 CT 態的單線態和三線態的能級差相差很小。同時，所選用的菲並咪唑基、萘並噻唑基、苯並噻唑基或者蔥基的單線態和三線態能級差在 1.0 eV 以上，也可以達到第二類材料的要求。

【0038】 本發明中所述的熱活化延遲螢光材料為存在電荷轉移躍遷的材料，熱活化延遲螢光材料中同時存在給體基團單元和受體基團單元。其中，給體基團單元為一個給體基團或兩個以上的給體基團連接構成的基團；受體基團單元為一個受體基團或兩個以上的受體基團連接構成的基團；具體的，主體材料的結構可為 donor-connection-acceptor 或者為 donor-acceptor-donor 的結構等。

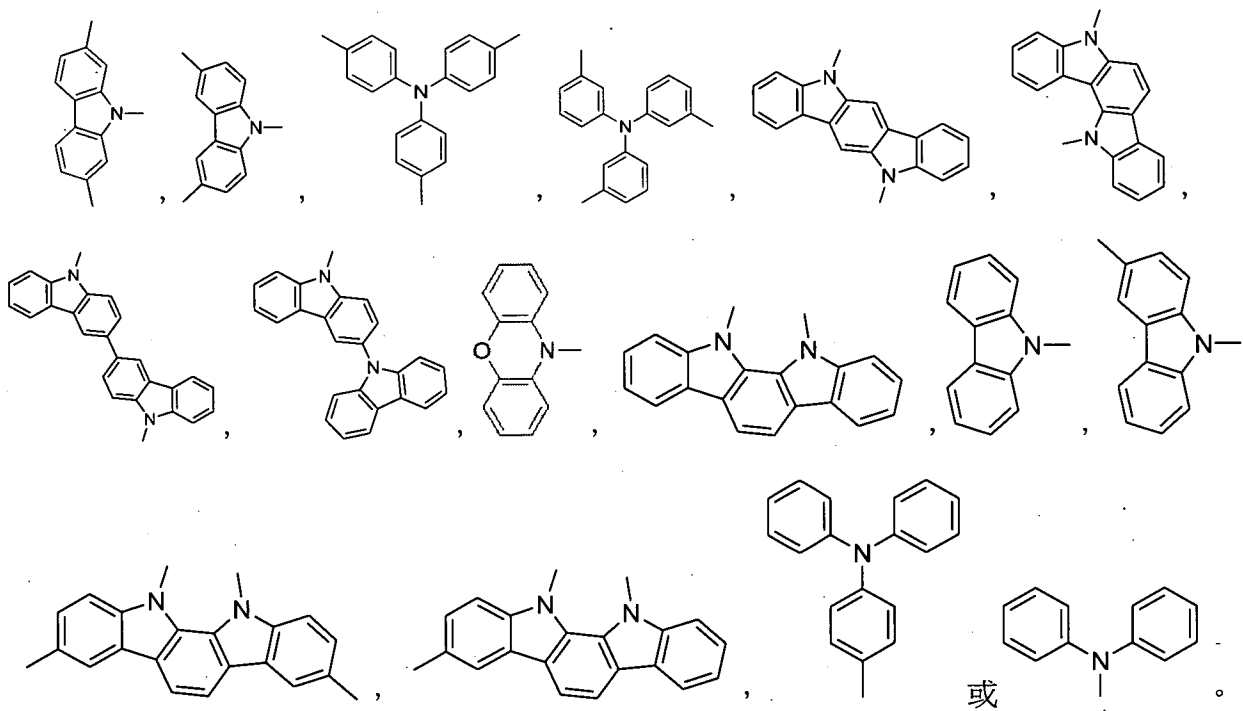
【0039】 給體基團選自吡啶並喹啉基，喹啉基，二連喹啉基，三苯胺基，吩噻嗪基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吡啶並喹啉基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的喹啉基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的二苯並呋喃基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的三苯胺基，或者 C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吩噻嗪基。

【0040】 受體基團選自萘基，蔥基，菲基，芘基，三嗪基，苯並咪唑基，氰基、吡啶基，噻吩基，菲並咪唑基，萘並噻唑基，苯並噻唑基，噁二唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔥基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的芘基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的三嗪基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並咪唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的吡啶基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噻吩基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噁二唑基； C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲並咪唑基； C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘並噻唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並噻唑基或 C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噁二唑基。

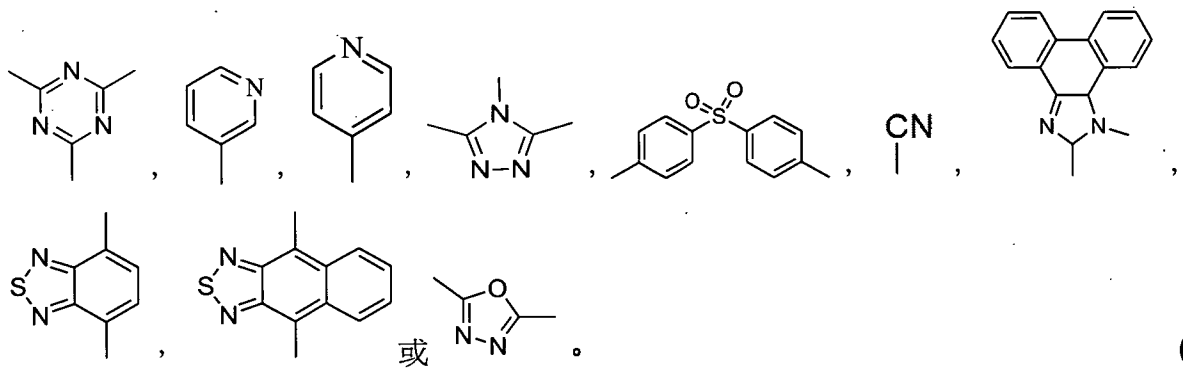
【0041】 其中，一種或多種所述給體基團單元與一種或多種所述受體基團單元直接連接形成熱活化延遲螢光材料；或者，一種或多種所述給體基團單元和一種或多種所述受體基團單元分別與連接基團連接形成熱活化延遲螢光材料，所述連接基團為具有空間位阻的基團。

【0042】 上述連接基團優選自螺芴基，苯基，聯苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的螺芴基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的聯苯基。

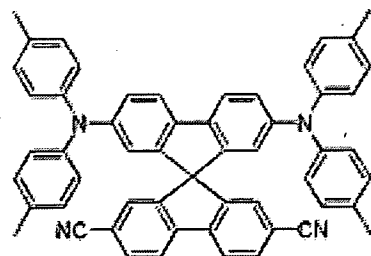
【0043】 給體基團優選選自以下結構：



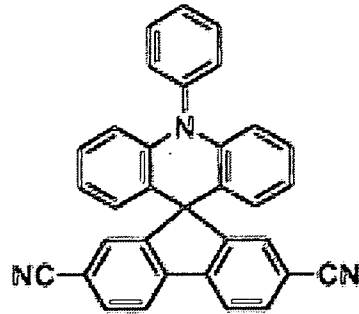
【0044】 受體基團優選選自以下結構：



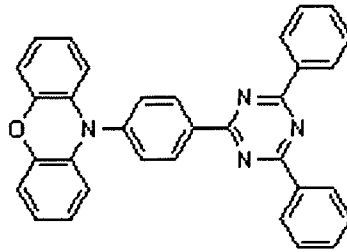
【0045】 具體地，熱活化延遲螢光材料選自具有以下結構的化合物：



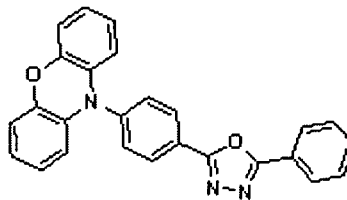
1-1 (Chem. Commun., 2012, 48, 9580-9582)



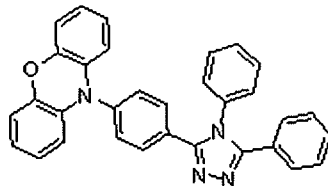
1-2 (Angew. Chem. Int. Ed. , 2012,51,11311-11315)



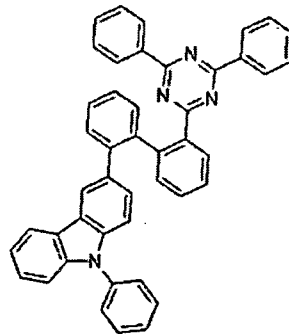
1-3 (Chem. Commun. 2012 , 48,11392-11394)



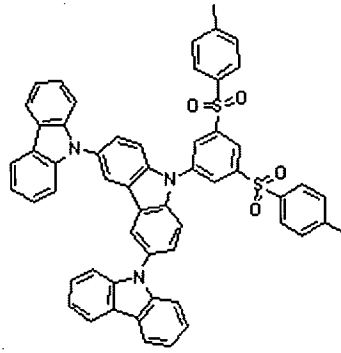
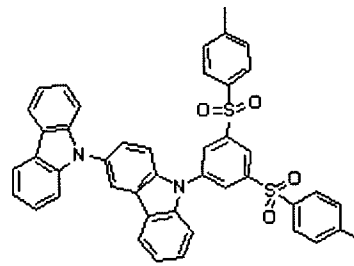
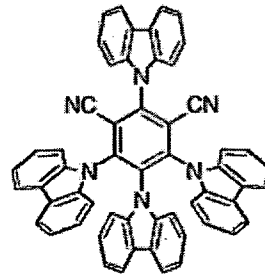
1-4 (J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



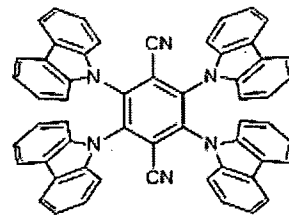
1-5 (J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



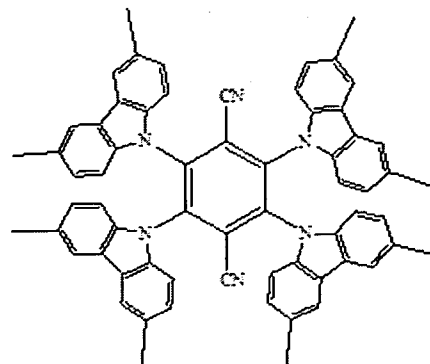
1-6 (Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 15850)

1-7 ($\Delta E_{ST}=0.11$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)1-8 ($\Delta E_{ST}=0.14$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

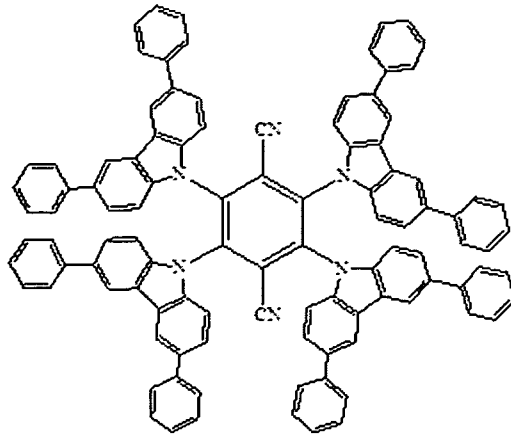
1-9 (Nature, 2012,492,234)



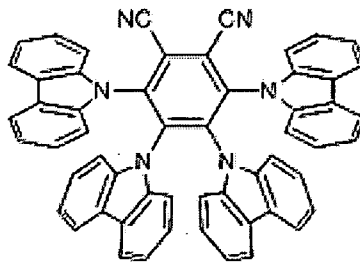
1-10 (Nature, 2012,492,234)



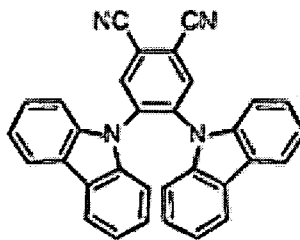
1-11 (Nature, 2012,492,234)



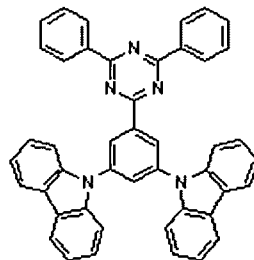
1-12 (Nature, 2012,492,234)

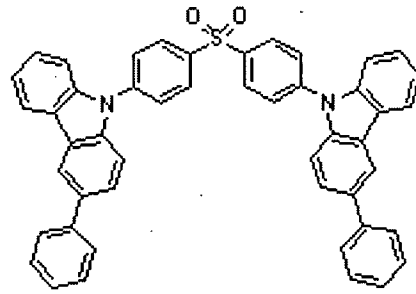
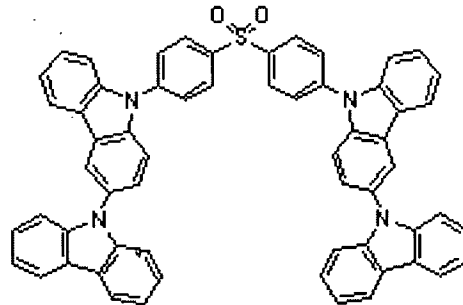
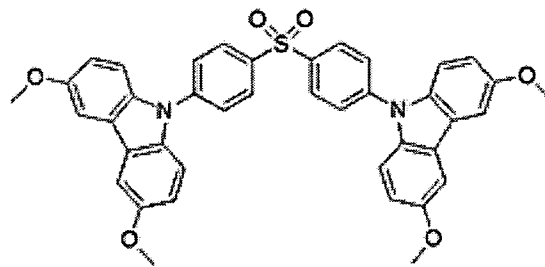


1-13 (Nature, 2012,492,234)

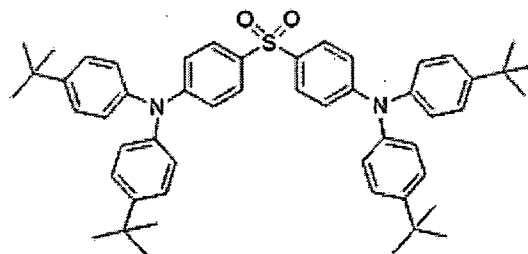


1- 14 (Nature, 2012,492,234)

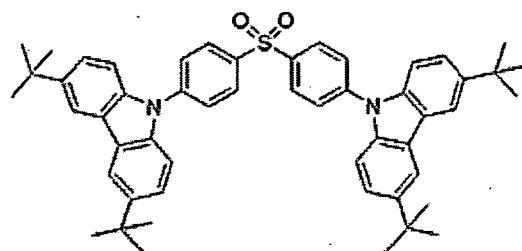
1-15 ($\Delta E_{st}=0.21$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

2-1 ($\Delta E_{\text{ST}}=0.15$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)2-2 ($\Delta E_{\text{ST}}=0.04$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

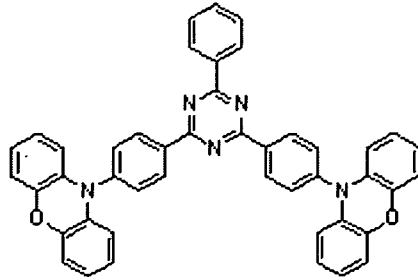
2-3



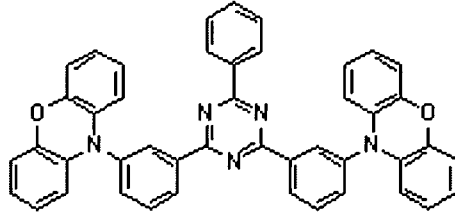
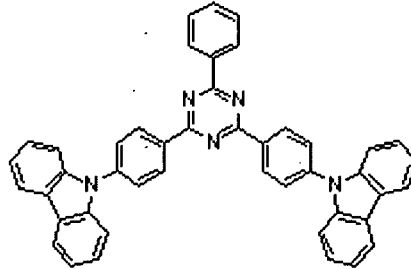
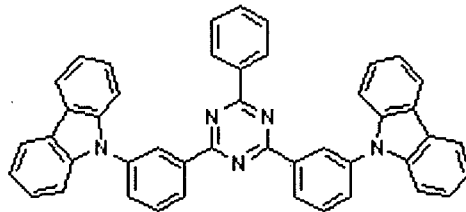
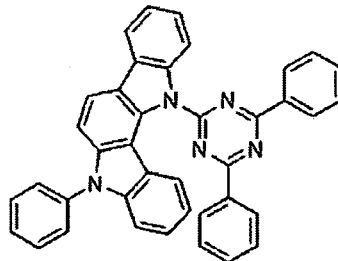
2-4 (J. AM. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709)



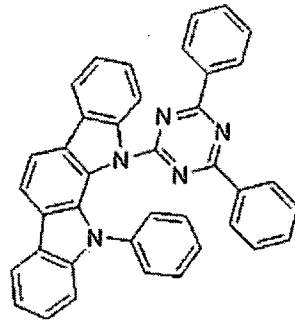
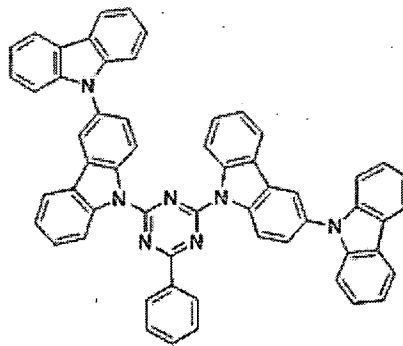
2-5 (J. AM. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709)



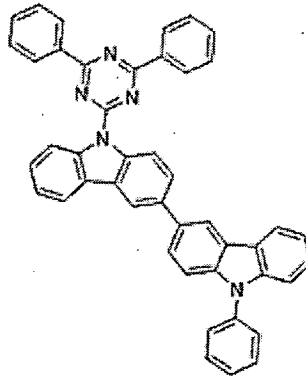
2-6 (Chem. Mater., 2013, 25 (18), pp 3766 - 3771)

2-7 ($\Delta E_{ST}=0.07$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)2-8 ($\Delta E_{ST}=0.16$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)2-9 ($\Delta E_{ST}=0.09$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

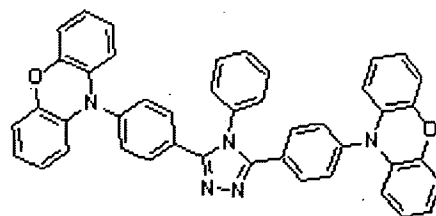
2-10 (PRL, 2013, 110,247401)

2-11 ($\Delta E_{ST}=0.06$, 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)

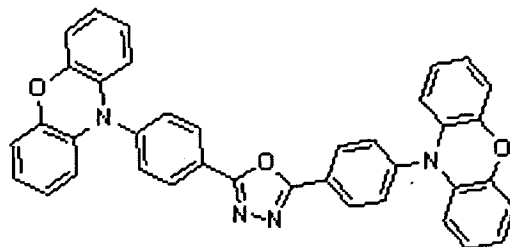
2-12 (Appl. Phys. Lett., 2012, 101, 093306)



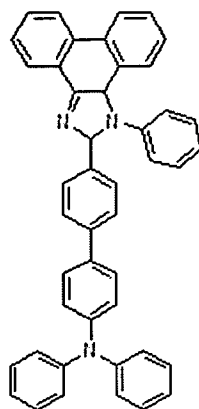
2-13(Phys. Chem. Chem. Phys. 2013,15,15850)



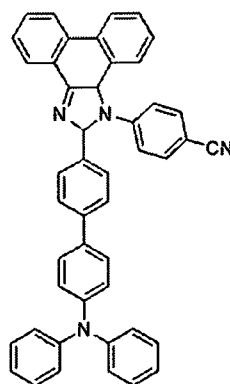
2-14 ((J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



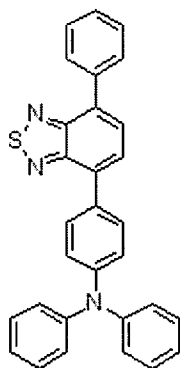
2-15 (J. Mater. Chem. C, 2013,1, 4599-4604)



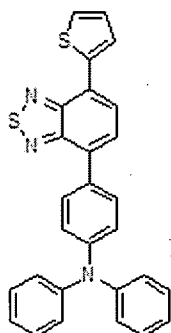
3-1 (CC, DOI: 10.1039/c3cc47130f)



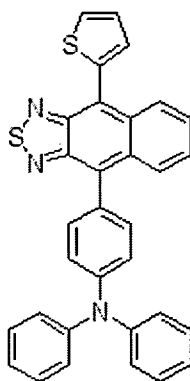
3-2 (CC, DOI: 10.1039/c3cc47130f)



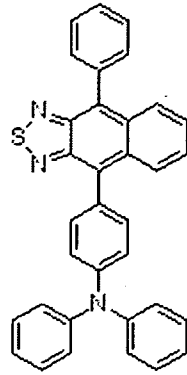
3-3 (CT 態的 $\Delta E_{ST}=0.03$ ，同時局域態單線態與三線態能級差在 1.1 eV，利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)



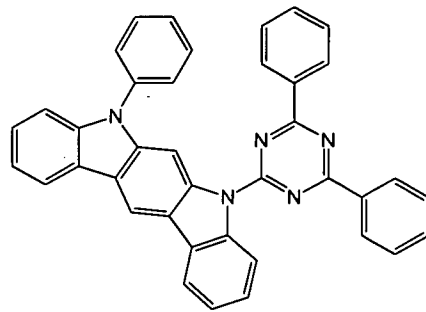
3-4 (CT 態的 $\Delta E_{ST}=0.05$ ，同時局域態單線態與三線態能級差在 1.2 eV，利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)



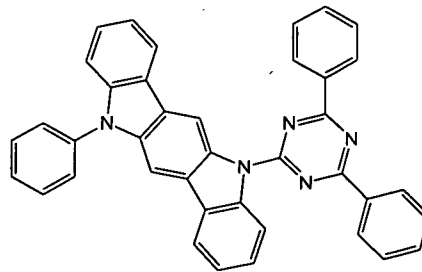
3-5 (CT 態的 $\Delta E_{ST}=0.01$ ，同時局域態單線態與三線態能級差在 1.4 eV 利用 Gaussian 03/TD-DFT 計算)



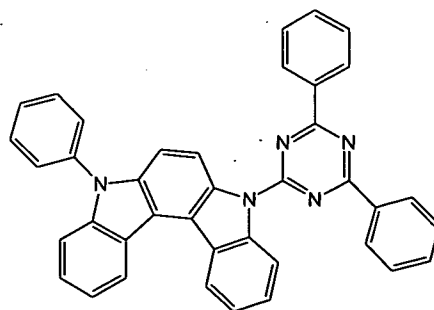
3-6 (AFM, DOI: 10.1002/adfm.201301750)



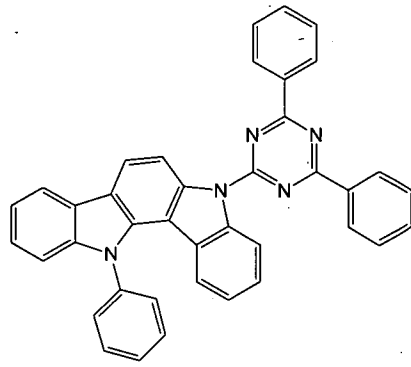
3-7



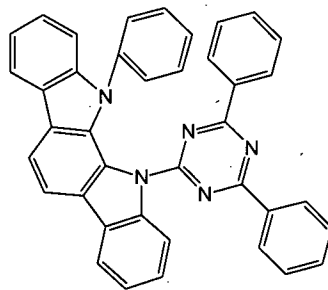
3-8



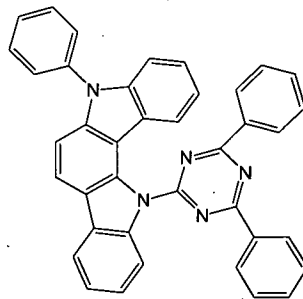
3-9



3-10



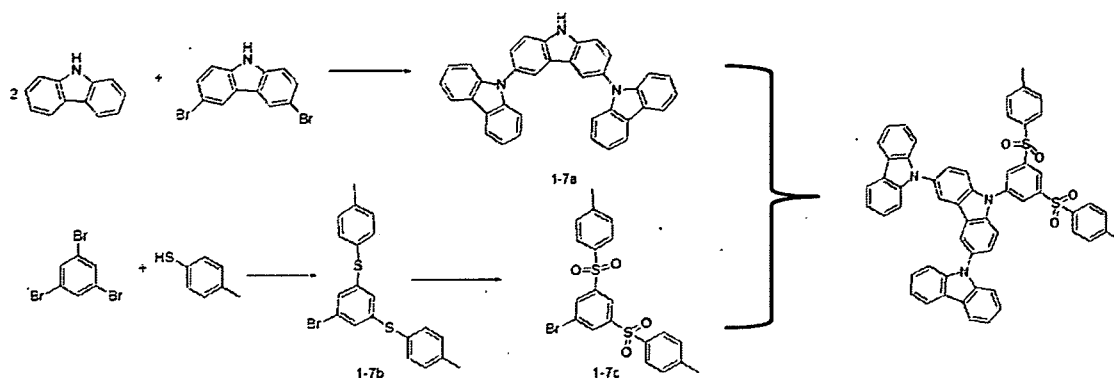
3-11



3-12

【0046】 本申請中相關化合物的合成：

【0047】 1、化合物 1-7 的合成



【0048】 合成 1-7a，

3.34 g 吡啶，3.22 g 3,6-二溴吡啶，0.5 g CuI, 0.5g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 60 ml DMF，在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時，隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 1-7a，產率為 30%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 498 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₃₆H₂₃N₃；C：86.90，H：4.66，N：8.44。

【0049】 合成 1-7b，

3.11 g 三溴苯，2.48 g 對甲基苯硫酚，6 g 碳酸鉀，1 g 碘化亞銅加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 50 ml 的 DMF，在氮氣氛圍下，100°C 加熱 24 小時。隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 1-7b，產率為 60%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 401 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₀H₁₇BrS；C：59.85，H：4.27。

【0050】 合成 1-7c，

在冰水浴下，將溶於 30 ml 的 1-7b 緩慢滴加到 1 g mCPBA 的二氯甲烷溶液中，保持在冰水浴中加完，隨後反應 12h。固體用色譜柱分離得到 1-7c，產率為 99%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 465 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₀H₁₇BrO₄S₂，C：86.90，H：4.66，N：8.44。

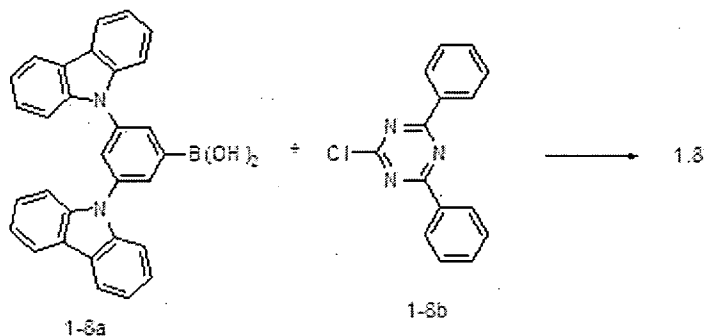
【0051】 合成 1-7，

4.97 g 1-7a，4.63 g 1-7b，0.5 g CuI，0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 60 ml DMF，在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時，隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 1-7，產率為 60%。
質譜數據：ESI-MS m/z: 882 [M+H]⁺，元素分析：C₅₆H₃₉N₃O₄S₂，C 76.25, H 4.46, N 4.76。

【0052】 2、化合物 1-4 的合成

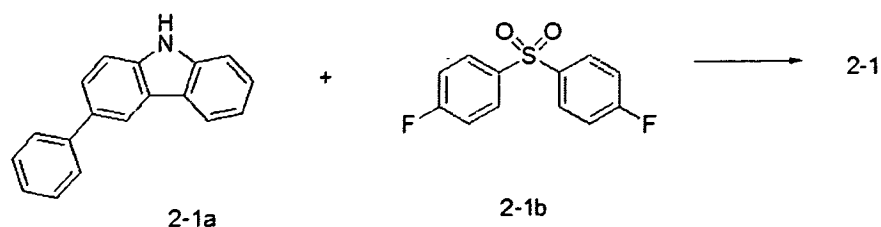
1-4 的合成參照 1-7，物質檢測資料：質譜數據：ESI-MS m/z: 717 [M+H]⁺，元素分析 C₄₄H₃₂N₂O₄S₂，C：73.72，H：4.50，N：3.91。

【0053】 3、化合物 1-8 的合成



4.52 g 1-8a，3 g 1-8b 和 0.05g 四三苯基磷鉀催化劑，以及 5.4g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 1-8，產率為 65%。
質譜數據：ESI-MS m/z: 640 [M+H]⁺，元素分析：C₄₅H₂₉N₅，C：84.48，H：4.57，N：10.95。

【0054】 4、化合物 2-1 的合成



2.43 g 2-1a 加入到 0.24 g NaH 的超幹 DMF 溶液中 (30 ml)，室溫攪拌 30 min，然後將 2.54 g 2-1b 的 DMF 溶液滴加到上述溶液中，加熱 100 度攪拌 1 小時，冷卻後倒入水中，過濾固體，用色譜柱分離。得到 2-1。

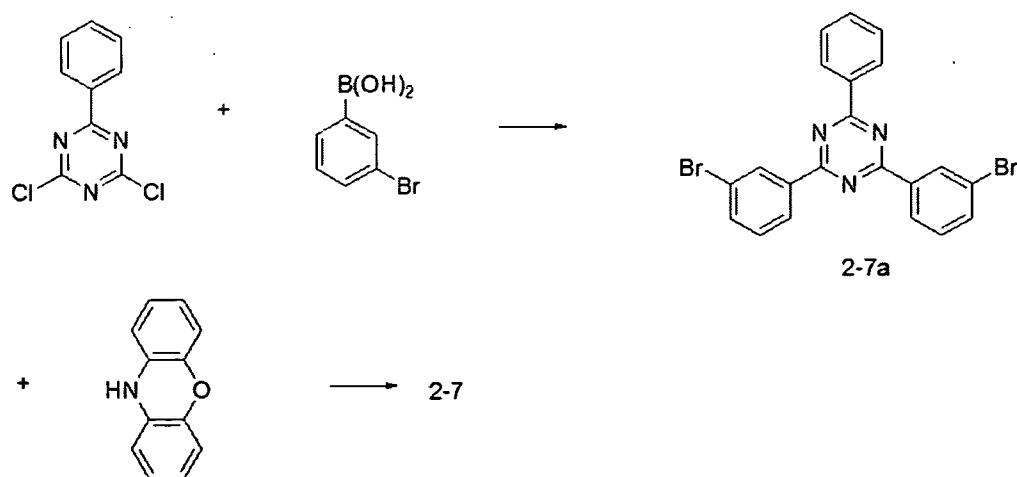
質譜數據：ESI-MS m/z : 701 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{48}H_{32}N_2O_2S$ ，C：82.26，H：4.60，N：4.0。

【0055】 5、化合物 2-2 的合成

化合物 2-2 的合成參見 2-1，方法與化合物 2-1 基本相同，區別在於將 2-1a 換成二聯嘓啞。

質譜數據：ESI-MS m/z : 879 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{60}H_{38}N_4O_2S$ ，C：81.98，H：4.36，N：6.37。

【0056】 6、化合物 2-7 的合成



【0057】 合成 2-7a，

2.25 g 2,4-二氯-6-苯三嗪，2 g 間溴苯硼酸，0.05 g 四三苯基磷鈰催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48 h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 2-7a，產率為 58%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 466 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₁H₁₃Br₂N₃，C：53.99，H：2.80，N：8.99。

【0058】 合成 2-7，

4.65 g 2-7a，3.66 g 吩噁嗪，0.5 g CuI，0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中，加入 60 ml DMF，在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時，隨後將反應液倒入水中，減壓抽濾得到固體，固體用色譜柱分離得到 2-7，產率為 48%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 672 $[M+H]^+$ 。元素分析：C₄₅H₂₉N₅O₂，C：80.46，H：4.35，N：4.76。

【0059】 7、化合物 2-8 的合成

【0060】 合成 2-8a，

2.25 g 2,4-二氯-6-苯三嗪，2 g 對溴苯硼酸，0.05 g 四三苯基磷鈰催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48 h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 2-8a，產率為 55%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 466 $[M+H]^+$ ，元素分析：C₂₁H₁₃Br₂N₃，C：53.99，H：2.80，N：8.99。

【0061】 合成 2-8，

4.65 g 2-8a, 3.66 g 吩噁嗪, 0.5 g CuI, 0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中, 加入 60 ml DMF, 在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時, 隨後將反應液倒入水中, 減壓抽濾得到固體, 固體用色譜柱分離得到 2-8, 產率為 56%。
質譜數據: ESI-MS m/z : 640 $[M+H]^+$, 元素分析: $C_{45}H_{29}N_5$, C: 84.48, H: 4.57, N: 10.95。

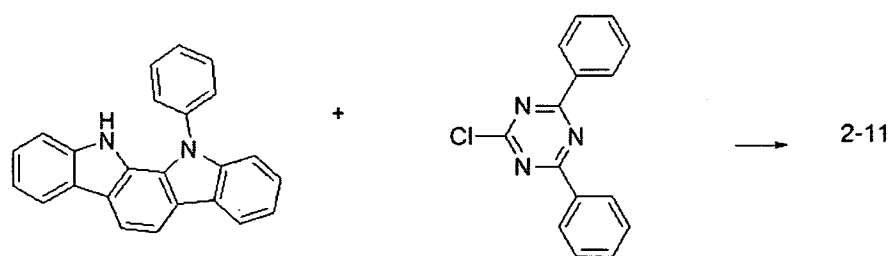
【0062】 8、化合物 2-9 的合成

2-9 的合成參見 2-7, 區別在於換用不同的給體基團, 選用的噁唑替換吩噁嗪。

4.65 g 2-8a, 3.0 g 噁唑, 0.5 g CuI, 0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中, 加入 60 ml DMF, 在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時, 隨後將反應液倒入水中, 減壓抽濾得到固體, 固體用色譜柱分離得到 2-9, 產率為 50%。

質譜數據: ESI-MS m/z : 640 $[M+H]^+$, 元素分析: $C_{45}H_{29}N_5$, C: 84.48, H: 4.57, N: 10.95。

【0063】 9、化合物 2-11 的合成



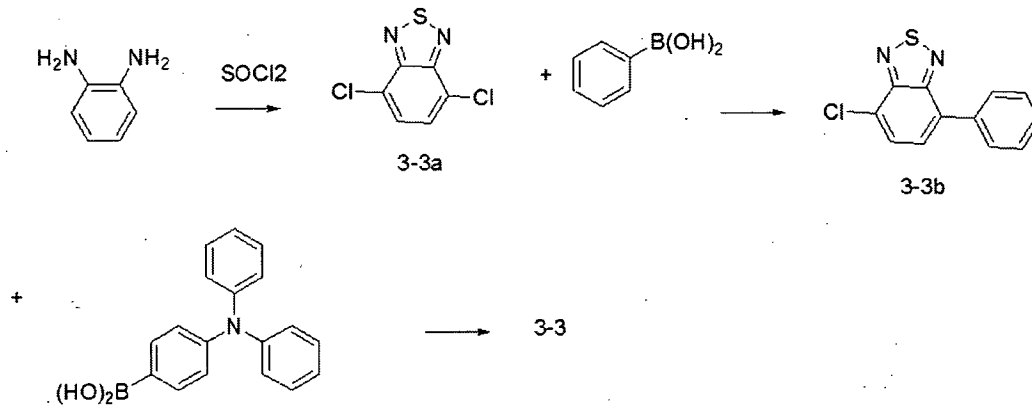
【0064】 合成 2-11,

3.32 g 苯基吲哚噁唑, 2.67g 2-氯-4,6-二苯三嗪, 0.5g CuI, 0.5 g 菲囉啉以及 5.2 g 碳酸鉀加入到 100 ml 圓底燒瓶中, 加入 60 ml DMF, 在氮氣氛圍下加熱回流反應 48 小時, 隨後將反應液倒入水中, 減壓抽濾得到固體。固體用色譜柱分離得到 2-7, 產率為 48%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 564 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{39}H_{25}N_5$ ，C：83.10，H：4.47，N：

12.43。

【0065】 10、化合物 3-3 的合成



【0066】 合成 3-3a，

3 ml 吡啶加入到鄰苯二胺 (0.6 g) 和氯化亞砷 (5ml) 的混合溶液中，在 60 度溫度下攪拌 10 小時，用二氯甲烷萃取，然後用大量的水清洗，得到固體。

質譜數據：ESI-MS m/z : 205。

【0067】 合成 3-3b，

2.25 g 3-3a，2 g 苯硼酸，0.05 g 四三苯基磷鈀催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應 48 h。反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 3-3a，產率為 58%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 246 $[M+H]^+$ 。

【0068】 合成 3-3，

2.46 g 3-3b，2.39 g 4-硼酸三苯胺，0.05 g 四三苯基磷鈀催化劑，以及 5.4 g 碳酸鉀，加入到圓底燒瓶中，再加入 30 ml 甲苯和 20 ml 水以及 5 ml 乙醇，在 85°C 下反應

48h，反應結束用二氯甲烷萃取，得到有機層，然後用色譜柱分離，得到 3-3，產率為 58%。

質譜數據：ESI-MS m/z : 456 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{30}H_{21}N_3S$ ，C：79.09，H：4.65，N：9.22。

【0069】 11、化合物 3-4 的合成

化合物 3-4 的合成參見化合物 3-3，步驟基本相同，區別在於受體基團採用的是噻吩取代的苯並噻唑。

質譜數據：ESI-MS m/z : 462 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{28}H_{19}N_3S_2$ ，C：72.86，H：4.15，N：9.10。

【0070】 12、化合物 3-5 的合成

化合物 3-5 的合成參見化合物 3-3，步驟基本相同，區別在於：受體基團採用的是噻吩取代的萘並噻唑。

質譜數據：ESI-MS m/z : 512 $[M+H]^+$ ，元素分析： $C_{32}H_{21}N_3S_2$ ，C：75.12，H：4.15，N：8.21。

【0071】 本發明中構成主體材料的兩種材料可均為熱活化延遲螢光材料，能量傳遞過程如圖 4：第一 TADF 主體和第二 TADF 主體分別將三線態能量通過反系間竄躍轉移給單線態，然後通過 Forster 將能量都轉移給磷光染料的三線態，從而通過減小主客體之間的距離，達到高效利用主體的能量，降低磷光材料的使用量，還有效的解決了衰減(roll-off)的問題，使得器件的穩定性進一步提高。

【0072】 也可，一種為熱活化延遲螢光材料(TADF 主體)，另一種調節主體材料(調節主體)。二者一個為電子傳輸型材料，另一為空穴傳輸型材料，其能量傳遞原理如圖 5：TADF 主體和調節主體共同的三線態能量通過反系間竄躍轉移給單線態，然後通過 Forster 將能量都轉移給磷光染料的三線態，從而通

過減小主客體之間的距離，達到高效利用主體的能量，降低磷光材料的使用量，還有效的解決了衰減（roll-off）問題，使得器件的穩定性進一步提高。

【0073】 本發明的有機發光顯示器件實施例：陽極可以採用無機材料或有機導電聚合物。無機材料一般為氧化銦錫（ITO）、氧化鋅（ZnO）、氧化銦鋅（IZO）等金屬氧化物或金、銅、銀等功函數較高的金屬，優選 ITO；有機導電聚合物優選為聚噻吩/聚乙烯基苯磺酸鈉（以下簡稱 PEDOT/PSS）、聚苯胺（以下簡稱 PANI）中的一種。

【0074】 陰極一般採用鋰、鎂、鈣、鋇、鋁、銦等功函數較低的金屬或它們與銅、金、銀的合金，或金屬與金屬氟化物交替形成的電極層。本發明中陰極優選為層疊的 LiF 層和 Al 層（LiF 層在外側）。

【0075】 空穴傳輸層的材料可以選自芳胺類和枝聚物類低分子材料，優選 NPB。

【0076】 電子傳輸層的材料可採用有機金屬配合物（如 Alq_3 、 Ga_3 、 $BAlq$ 或 $Ga(Saph-q)$ ）或其他常用於電子傳輸層的材料，如芳香稠環類（如 pentacene、芘）或鄰菲咯啉類（如 Bphen、BCP）化合物。

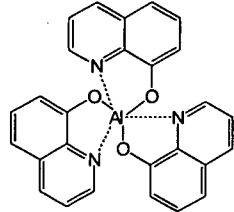
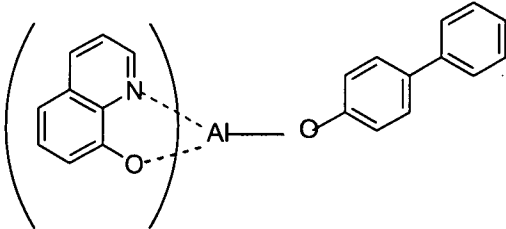
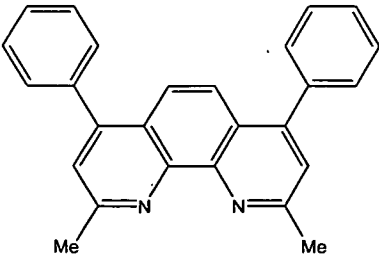
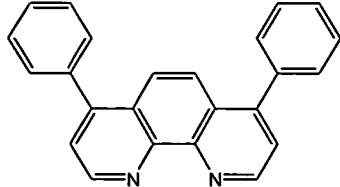
【0077】 本發明的有機電致發光器件還可在陽極和空穴傳輸層之間具有空穴注入層 04（該層也可省略），所述空穴注入層的材料例如可採用 4,4',4''-三（3-甲基苯基苯胺）三苯胺摻雜 F4TCNQ，或者採用銅酞菁（CuPc），或可為金屬氧化物類，如氧化鉬，氧化銻。

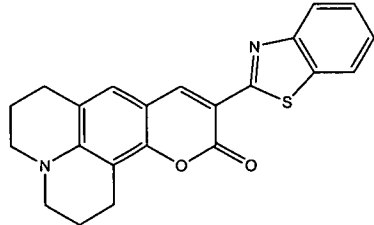
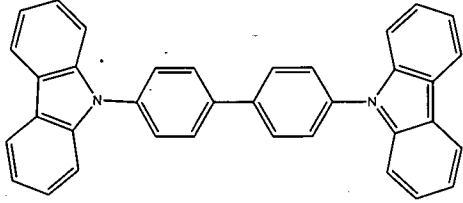
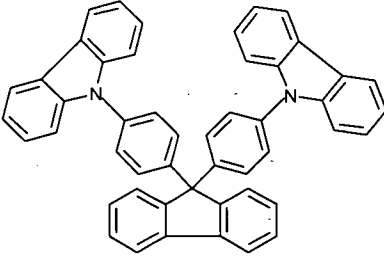
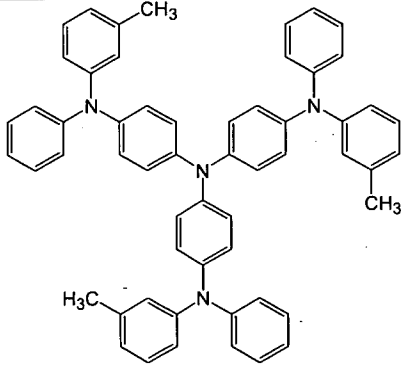
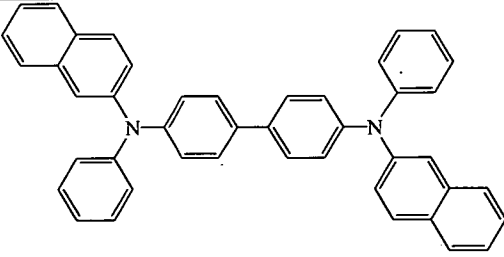
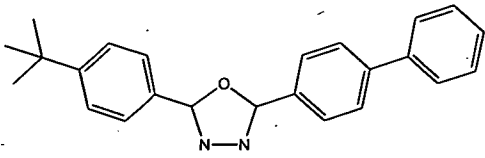
【0078】 上述各層的厚度可採用本領域中這些層常規的厚度。

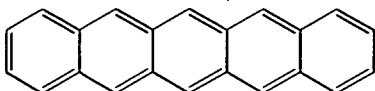
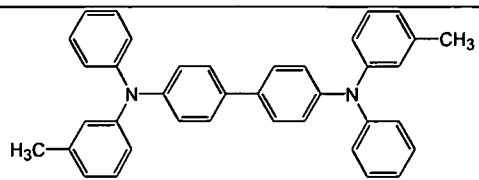
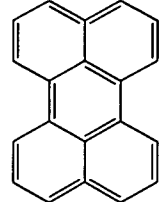
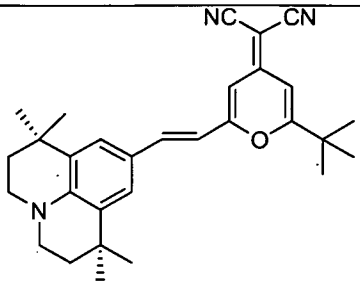
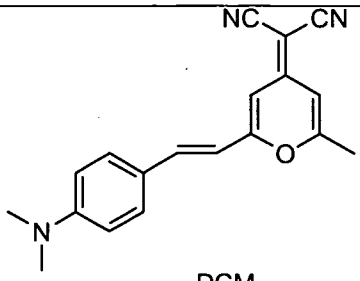
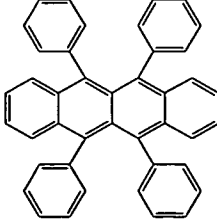
【0079】 本發明還提供所述有機電致發光器件的製備方法，包括在基板 01 上依次沉積彼此層疊的陽極 02、空穴傳輸層 05、發光層 06、電子傳輸層 07 及陰極 03，然後封裝。

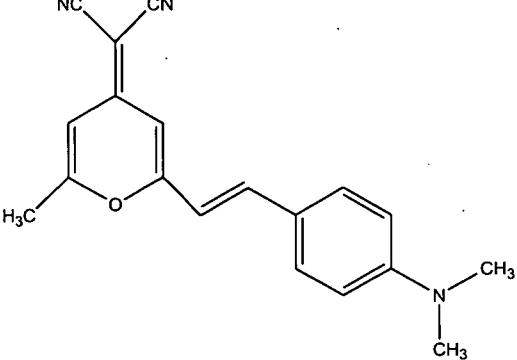
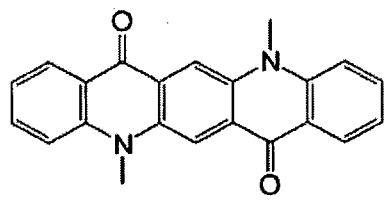
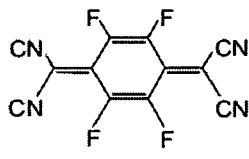
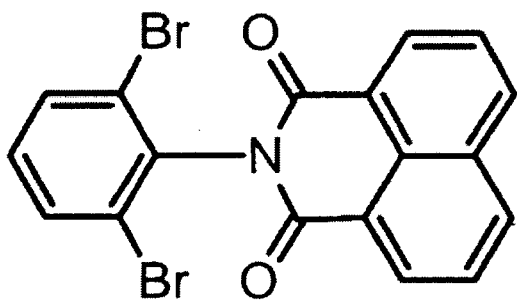
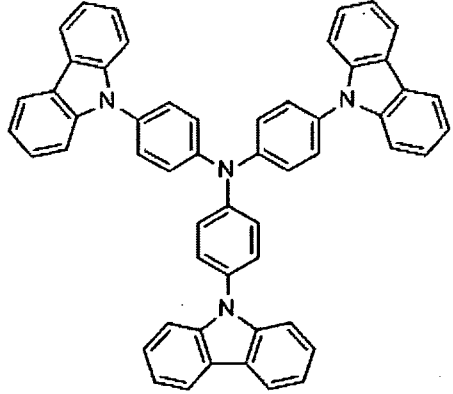
【0080】 基板可以是玻璃或是柔性基片，所述柔性基片可採用聚酯類、聚醯亞胺類化合物材料或者薄金屬片。所述層疊及封裝可採用本領域技術人員已知的任意合適方法。

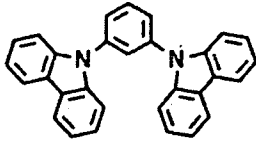
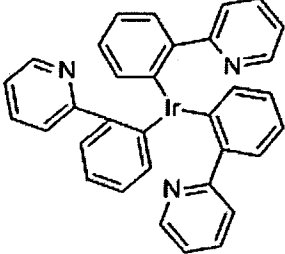
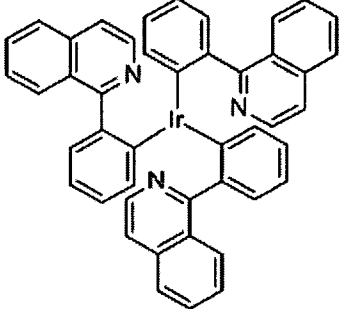
【0081】 為方便起見，把本說明書中涉及的一些有機材料的縮寫及全稱列示如下：

縮寫	全稱	結構式
Alq ₃	三(8-羥基喹啉)鋁	
BAlq	二(2-甲基-8-喹啉基)-4-苯基苯酚鋁(III)	
BCP	2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-鄰菲咯啉	
Bphen	4,7-二苯基-1,10-鄰菲咯啉	

縮寫	全稱	結構式
C545T	10-(2-苯並噻唑)-1,1,7,7,- 四甲基-2,3,6,7-四氫 -1H,5H,11H-苯並[1]吡喃 [6,7,8-ij]喹啉嗪	
CBP	4,4' -N,N' -二吡啶-聯苯	
CPF	9,9-二(4-二吡啶-苯基)芴	
m-MTDAT A	4,4' ,4' ' -三(3-甲基苯 基苯胺)三苯胺	 m-MTDATA
NPB	N,N' -二-(1-萘基) -N,N' -二苯基-1,1' -聯 苯基-4,4' -二胺	 NPB
PBD	2-(4-特丁基苯基)-5-(4- 聯苯基)-1,3,4-噁二唑	

縮寫	全稱	結構式
Pentacene	並五苯	
TPD	N,N' -二苯基-N,N' -雙 (間甲基苯基)-1,1' - 聯苯基-4,4' -二胺	 <p style="text-align: center;">TPD</p>
芴	二萘嵌苯	
DCJTB	4-4-二氰基亞甲基-2-叔丁 基-6-(1,1,7,7-四甲基-久洛 尼定-9-乙炔基)-4H-吡喃	 <p style="text-align: center;">DCJTB</p>
DCM	4-二氰亞甲基-2-甲基-6- (p-二甲氨基苯乙炔基) -4H-吡喃	 <p style="text-align: center;">DCM</p>
Rubrene	5,6,11,12-四苯基並 四苯	 <p style="text-align: center;">Rubrene</p>

縮寫	全稱	結構式
DCM-1	4-(二巯基亞甲基)-2-甲基-6-(對二甲氨基苯乙炔基)-4H-吡喃	
DMQA	N,N'-二甲基喹吡啶酮	
F4TCNQ	2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基對苯醌	
niBr	N-2,6-二溴苯基-1,8-萘醌亞胺	
TCTA	4,4',4''-三(吡啶-9-基)三苯胺	

縮寫	全稱	結構式
mCP	1,3-二嗪唑-9-基苯	
Ir(ppy) ₃	三(2-苯基吡啶)合銱(III)	
Ir(piq) ₃	三(1-苯基-異喹啉)合銱(III)	

【0082】 下文通過實施例進一步說明本發明。

【0083】 **實施例 1**

本實施例中製備了具有不同熱活化延遲螢光材料摻雜濃度的發光器件，這些器件具有如圖 3 所示的結構。發光層的主體材料（熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4)，主體材料中摻雜的磷光染料 (Ir(ppy)₃)。熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) 為電子傳輸型材料，熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) 為空穴傳輸型材料)：

【0084】 本實施例的器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (2%、3%、10%、14%) 磷光染料 (30nm)
/ Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0085】 其中，磷光之前的括弧中的百分比表示不同的摻雜濃度，在本實施例以及下文中，摻雜濃度均為重量%。

【0086】 所述有機電致發光器件的具體製備方法如下：

【0087】 首先，利用洗滌劑和去離子水對玻璃基片進行清洗，並放置在紅外燈下烘乾，在玻璃上濺射一層陽極材料，膜厚為 150nm；

【0088】 然後，把上述帶有陽極的玻璃基片置於真空腔內，抽真空至 1×10^{-4} Pa，在上述陽極層膜上繼續蒸鍍 NPB 作為空穴傳輸層，成膜速率為 0.1nm/s，蒸鍍膜厚為 40 nm。

【0089】 在空穴傳輸層上蒸鍍發光層，採用雙源共蒸的方法進行，按照主體材料與磷光染料的品質百分比通過膜厚監控儀，調整成膜速率進行控制。蒸鍍膜厚為 30 nm。

【0090】 在發光層之上，繼續蒸鍍一層 Alq₃ 材料作為電子傳輸層，其蒸鍍速率為 0.1 nm/s，蒸鍍總膜厚為 20 nm；

【0091】 最後，在上述發光層之上依次蒸鍍 LiF 層和 Al 層作為器件的陰極層，其中 LiF 層的蒸鍍速率為 0.01~0.02 nm/s，厚度為 0.5 nm，Al 層的蒸鍍速率為 1.0 nm/s，厚度為 150 nm。

【0092】 對比例 1

以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (15%) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm)
/LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

發光層的主體材料為 CBP : BAlq，磷光染料同實施例 1

【0093】 對比例 2

以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (15 %, 20%) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0094】 發光層的主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4)，磷光染料同實施例 1

【0095】 將上面實施例 1 和對比例 1 的有機電致發光器件的性能表示在下表 1 中，下表中發光層組成的百分比表示各材料在發光層中所占的品質百分比：

表 1

器件	發光層組成	發光效率 (cd/A)	亮度 (cd/m ²)	外量子效率 (%)	壽命 T90 (hrs)
實施例 1	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (39wt%)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (59 wt %):磷光染料 (2 wt %)	44.5	5000	12.5	390
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (38 wt %)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (59 wt %):磷光染料 (3 wt %)	46.0	5000	13.3	421
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (36%)，熱活化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (54%) :磷光染料 (10 %)	38.4	5000	11.4	378
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host1 (1-9) (34%)，熱活	35.1	5000	10.1	370

第 46 頁，共 51 頁(發明說明書)

	化延遲螢光材料 Host2 (2-4) (52%)) :磷光染料 (14 %)				
對 比 例 1	主體材料 (CBP (34%) : BA1q (51%)) :磷光染料 (15 %)	28.0	5000	8.0	289
對 比 例 2	主體材料 (熱活化延遲螢光材 料 Host1 (1-9) (34%) , 熱活化延 遲螢光材料 Host2 (2-4) (51%): 磷光染料 (15 %)	32.7	5000	9.7	345
	主體材料 (熱活化延遲螢光材 料 Host1 (1-9) (32%) , 熱活化延 遲螢光材料 Host2 (2-4) (48%): 磷光染料 (20 %)	29	5000	6.4	296

【0096】 由表 1 可以看出,當主體材料中採用了電子傳輸型材料和空穴傳輸型材料的混合物,且二者均選擇 TADF 材料後,其雙熱活化延遲螢光主體材料的發光效率比單主體材料的效率明顯增加,且壽命也明顯比傳統雙主體器件的壽命有所增加。

【0097】 並且,當磷光染料的摻雜濃度在小於 15%的範圍時,其發光效率等均比摻雜濃度 > 15%時的效率高,壽命也有所增加,且節省了高價磷光染料的大量使用。

【0098】 實施例 2

本實施例中製備了具有不同熱活化延遲螢光材料摻雜濃度的發光器件,這些器件具有如圖 3 所示的結構。發光層的主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3

(1-4)，調節主體材料 (CBP)，主體材料中摻雜的磷光染料 Ir(piq)₃。熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) 為電子傳輸型材料，調節主體材料 CBP 為空穴傳輸型材料，二者的三線態能級相同)：本實施例的器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (2%、3 %、10%、14 %) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0099】 其中，磷光之前的括弧中的百分比表示不同的摻雜濃度，在本實施例以及下文中，摻雜濃度均為重量%。

【0100】 對比例 3

以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該器件結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料: (15 %, 20%) 磷光染料 (30nm) / Alq₃ (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm)

【0101】 發光層的主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10)，調節主體材料 CBP，磷光染料同實施例 2

【0102】 實施例 2 和對比例 3 的有機電致發光器件的性能如下表 2 所示：

表 2

器件	發光層組成	發光效率 (cd/A)	亮度 (cd/m ²)	外量子效率 (%)	壽命 T90 (hrs)
實施例 2	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (59%)，調節主體材料 CBP(39%):磷光染料 (2%)	48.6	5000	18.0	457
	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (59%)，調節主	53.5	5000	19.3	490

	體材料 CBP (38%):磷光染料(3%)				
	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (54%)，調節主體材料 CBP (36%):磷光染料 (10%)	45.1	5000	17.4	423
	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (52%)，調節主體材料 CBP (34%):磷光染料 (14%)	42.5	5000	16.9	410
對 比 例 3	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (51%)，調節主體 CBP(34%):磷光染料 (15%)	41.7	5000	16.8	407
	主體材料(熱活化延遲螢光材料 Host 3 (1-10) (48%)，調節主體 CBP (32%):磷光染料 (20%)	39.2	5000	13.5	389

【0103】 由表 2 可以看出，當磷光染料的摻雜濃度在小於 15%的範圍時，其發光效率等均比摻雜濃度 > 15%時的效率高，壽命也有所增加，且節省了高價磷光染料的大量使用。

【0104】 實施例 3

為測試本發明的主體材料對有機電致發光器件性能的影響，本實施例以與上述實施例 1 相同的方法製備有機電致發光器件，該發光器件的結構如下：

ITO (150nm) /NPB (40 nm) /主體材料 (兩種主體材料的品質比 1:1) : 3% 磷光染料 (Ir(ppy)₃) (30nm) / Bphen (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150 nm) 。

【0105】 有機電致發光器件的性能表示在下表 3 中：

表 3

器件	發光層結構	發光效率 (cd/A)	亮度 (cd/m ²)	外量子效率 (%)	壽命 T90 (hrs)
OLED 3	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 1-1, 調節主體材料 niBr) :磷光染料	45.1	5000	13.4	385
OLED 4	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 1-10, 調節主體材料 CBP) :磷光染料	57.2	5000	17.6	510
OLED 5	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 3-10, 調節主體材料 TCTA) :磷光染料	51.0	5000	15.7	497
OLED 6	主體材料 (熱活化延遲螢光材 2-5, 調節主體材料 mCP: 磷光染料:磷光染料	46.2	5000	14.2	387
OLED 7	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 1-1, 熱活化延遲螢光材料 3-1) :磷光染料	54.6	5000	16.8	459
OLED 8	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 1-2, 熱活化延遲螢光材料 2-4) :磷光染料	63.4	5000	19.5	513
OLED 9	主體材料 (熱活化延遲螢光材料 1-9, 熱活化延遲螢光材料 3-4) :磷光染料	48.7	5000	16.4	335
OLED 10	主體材料 (熱活化延遲螢光材料	38.9	5000	14.7	412

1-14, 熱活化延遲 螢光材料 3-7) :磷 光染料					
------------------------------------	--	--	--	--	--

【0106】 以上所述實施例僅是為充分說明本發明而所舉的較佳的實施例，本發明的保護範圍不限於此。本技術領域的技術人員在本發明基礎上所作的等同替代或變換，均在本發明的保護範圍之內。本發明的保護範圍以申請專利範圍為準。

【符號說明】

【0107】

01 基板

02 陽極

03 陰極

04 空穴注入層

05 空穴傳輸層

06 發光層

07 電子傳輸層

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種熱活化敏化磷光有機電致發光器件，包括發光層，其特徵在於，所述發光層的主體材料由兩種材料構成，該兩種材料的其中一種為空穴傳輸型材料，另一種為電子傳輸型材料，且該兩種材料中的至少一種為熱活化延遲螢光材料；所述主體材料中摻雜磷光染料，所述磷光染料在所述發光層中所占比例 <15 重量%，

所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，並且相差為 $0\sim 0.3$ eV 之間；或者，所述熱活化延遲螢光材料的 CT 激發態的三線態能級高於 $n-\pi$ 激發態的三線態能級，其差值為 1.0 eV 以上，並且，其 $n-\pi$ 激發態的第二三線態能級和 CT 激發態的第一單線態能級的差值為 $-0.1\sim 0.1$ eV。

【第2項】根據請求項 1 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述磷光染料在所述發光層中所占比例為 2 重量%~ 10 重量%。

【第3項】根據請求項 1 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述磷光染料在所述發光層中所占比例為 2 重量%~ 3 重量%。

【第4項】根據請求項 1 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述熱活化延遲螢光材料為存在電荷轉移躍遷的材料，熱活化延遲螢光材料中同時存在給體基團單元和受體基團單元，

所述給體基團單元為一個給體基團或兩個以上的給體基團連接構成的基團；

所述受體基團單元為一個受體基團或兩個以上的受體基團連接構成的基團；

所述給體基團選自吡啶並噁唑基，噁唑基，聯噁唑基，三苯胺基，吩噁嗪基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吡啶並噁唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的噁唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的聯噁唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的三苯胺基，或者 C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基或苯基中一種以上的基團取代的吩噁嗪基；

所述受體基團選自萘基，蔥基，菲基，芘基，三嗪基，苯並咪唑基，氰基、吡啶基，嘔基，菲並咪唑基，萘並噁唑基，苯並噁唑基，噁二唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的蔥基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的芘基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的三嗪基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、

第 1 頁，共 16 頁(發明申請專利範圍)

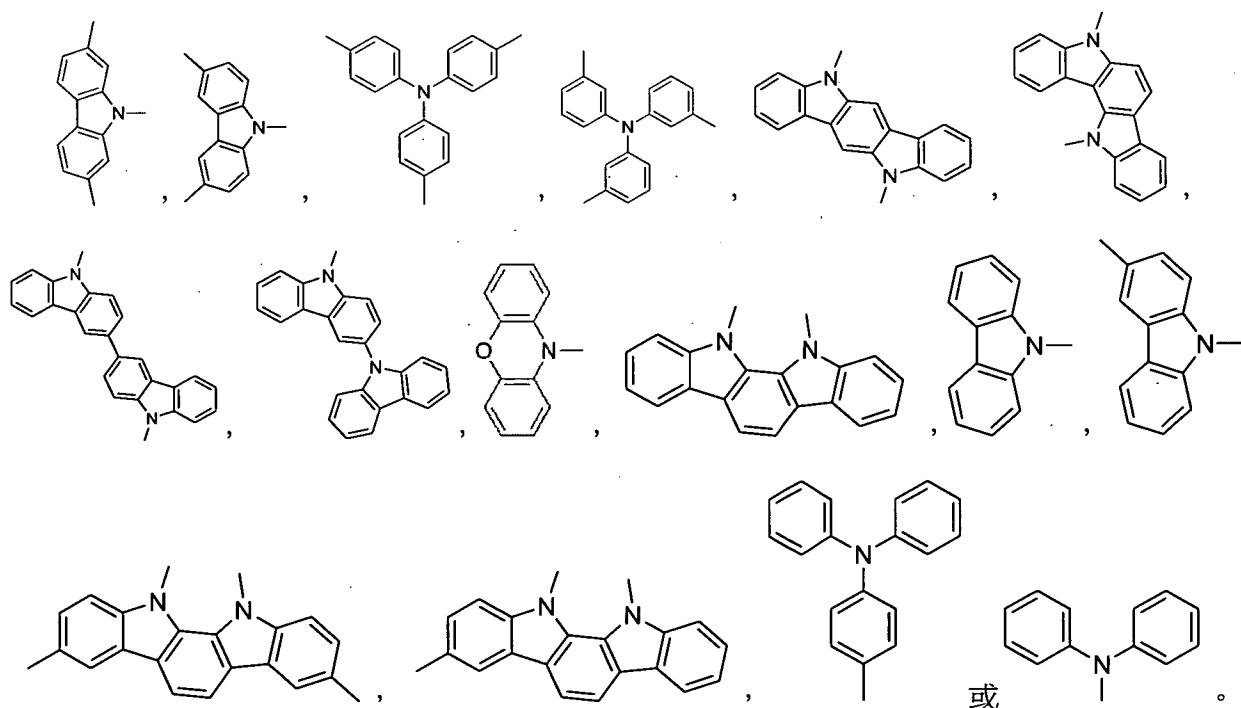
乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並咪唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的吡啶基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噻基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的菲並咪唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的萘並噻唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的苯並噻唑基， C_{1-6} 的烷基、甲氧基、乙氧基、苯基或吡啶基中一種以上的基團取代的噁二唑基；

其中，一種或多種所述給體基團單元與一種或多種所述受體基團單元直接連接形成熟活化延遲螢光材料；或者，一種或多種所述給體基團單元和一種或多種所述受體基團單元分別與連接基團連接形成熟活化延遲螢光材料，所述連接基團為具有空間位阻的基團。

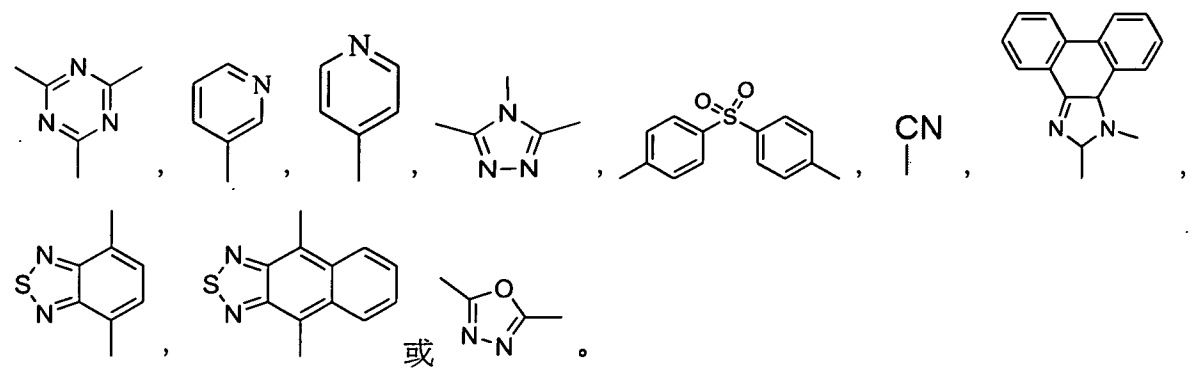
【第5項】根據請求項4所述的熟活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，一種或兩種給體基團單元和一種或兩種受體基團單元分別與連接基團連接形成熟活化延遲螢光材料，或者一種或兩種受體基團單元與一種或兩種給體基團單元直接連接形成熟活化延遲螢光材料。

【第6項】根據請求項4所述的熟活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述連接基團選自螺芴基，苯基，聯苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的螺芴基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的苯基， C_{1-6} 的烷基或苯基的其中至少一種取代的聯苯基。

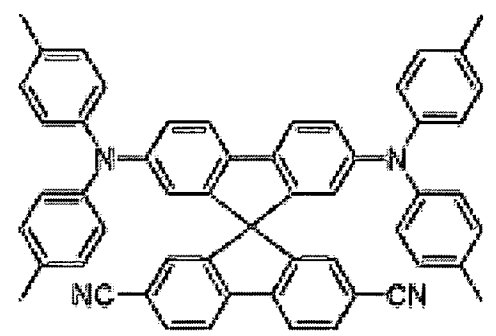
【第7項】根據請求項4所述的熟活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述給體基團選自以下基團：



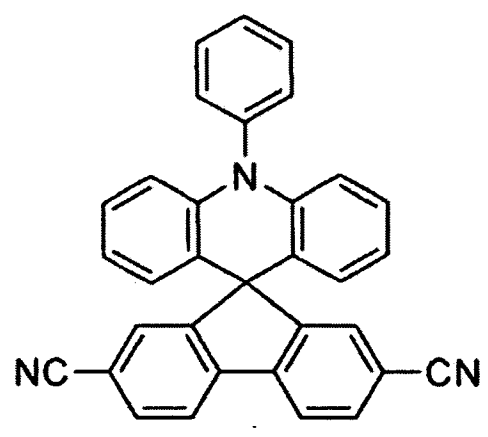
【第8項】 根據請求項 4 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述受體基團選自以下基團：



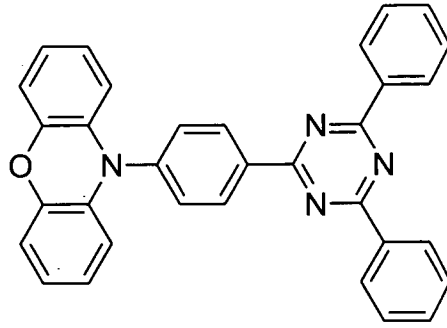
【第9項】 根據請求項 4 所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述熱活化延遲發光材料為具有如下結構的化合物：



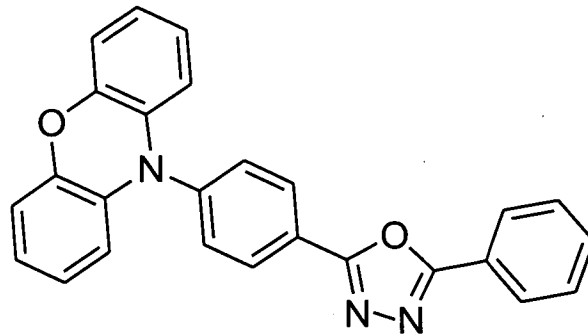
1-1



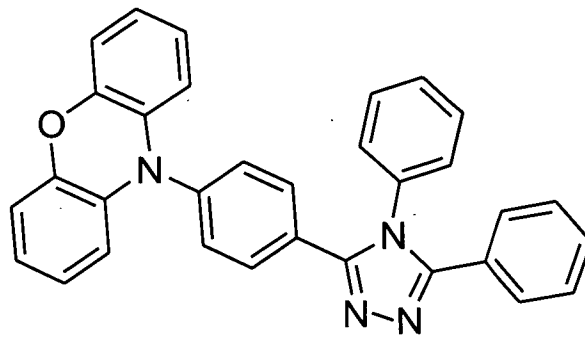
1-2



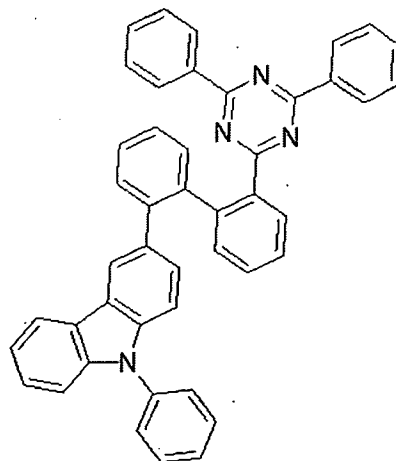
1-3



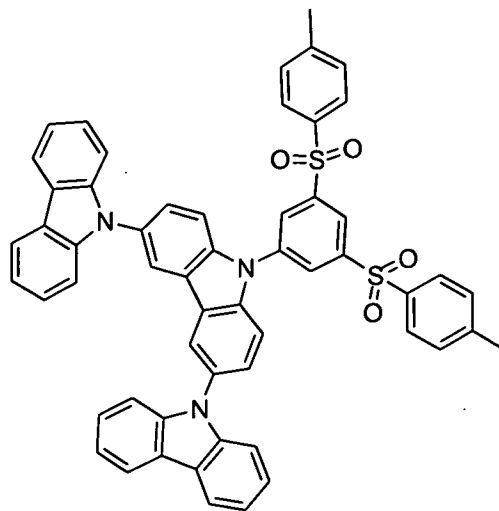
1-4



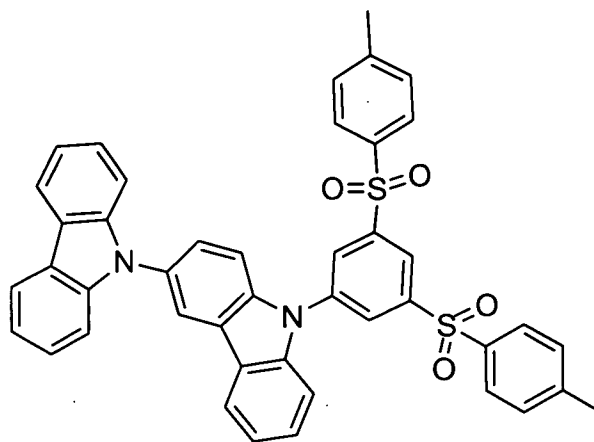
1-5



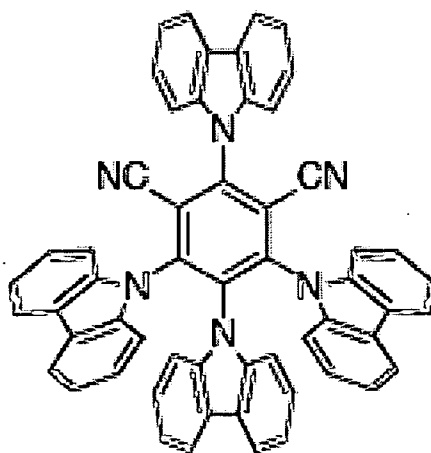
1-6



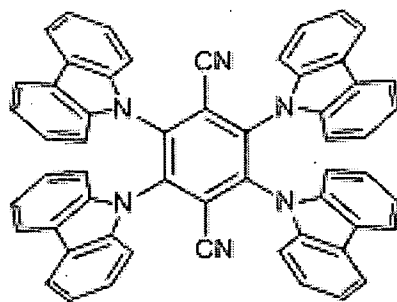
1-7



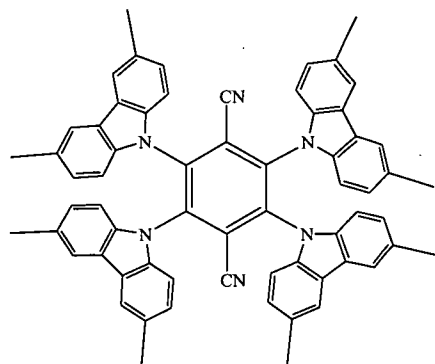
1-8



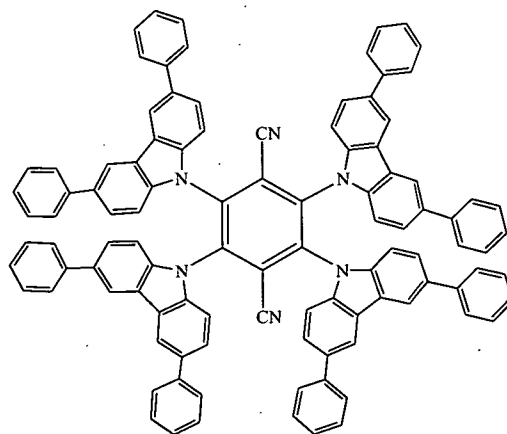
1-9



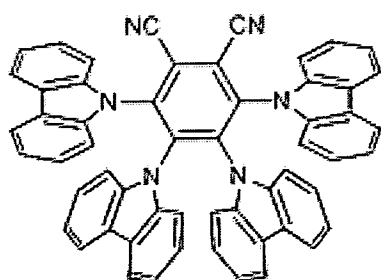
1-10



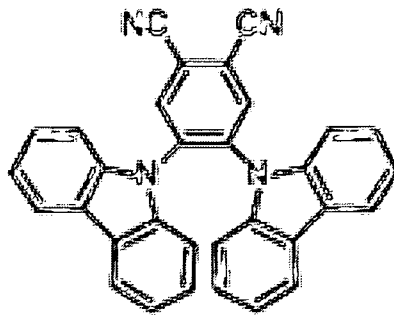
1-11



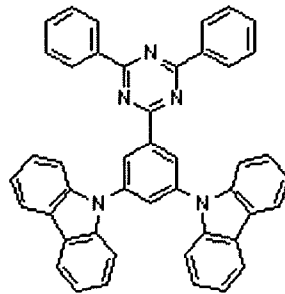
1-12



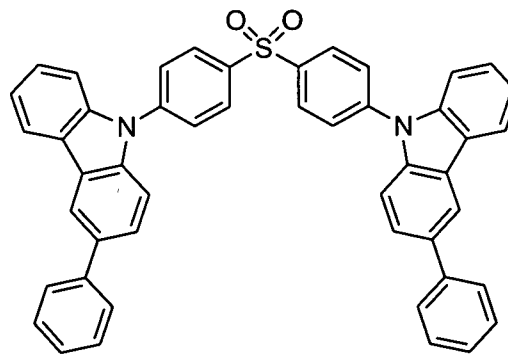
1-13



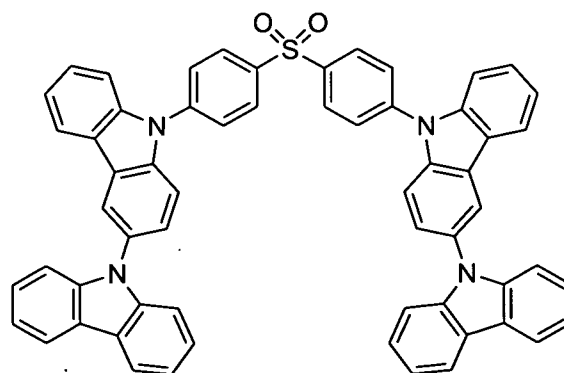
1-14



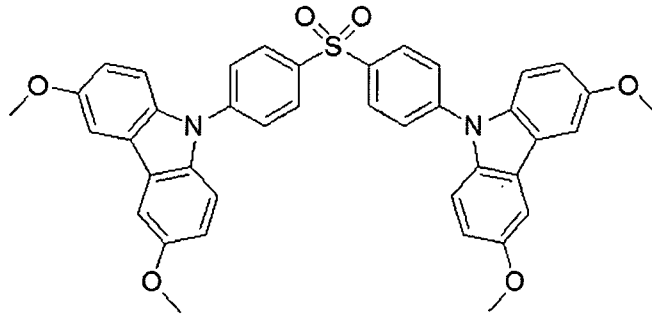
1-15



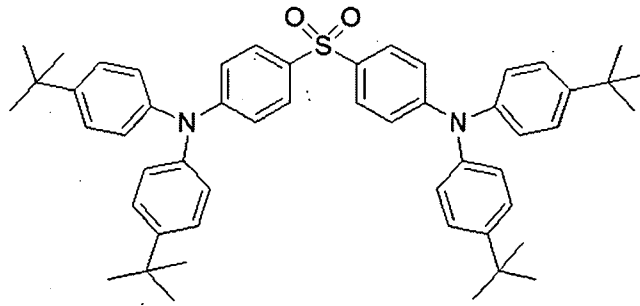
2-1



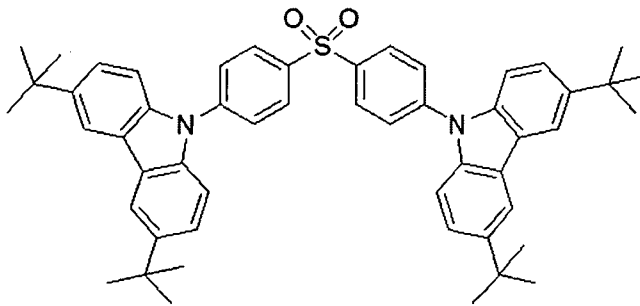
2-2



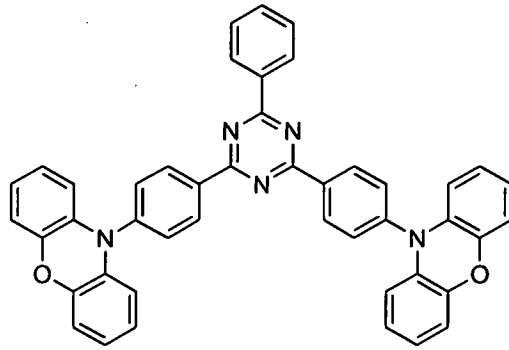
2-3



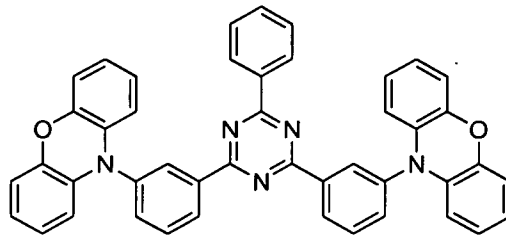
2-4



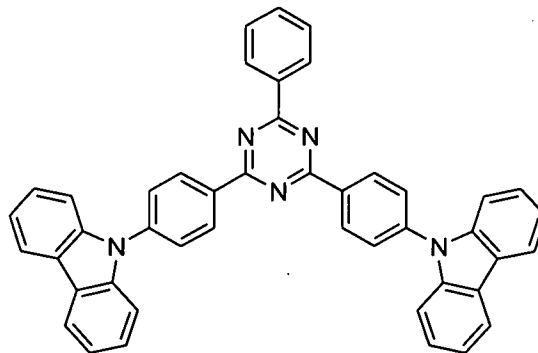
2-5



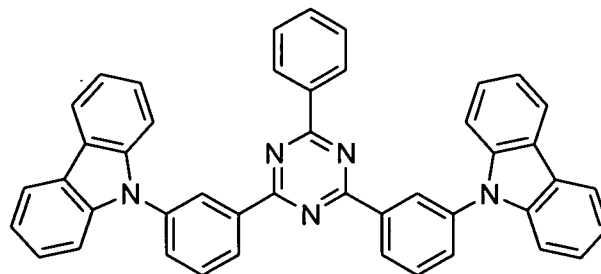
2-6



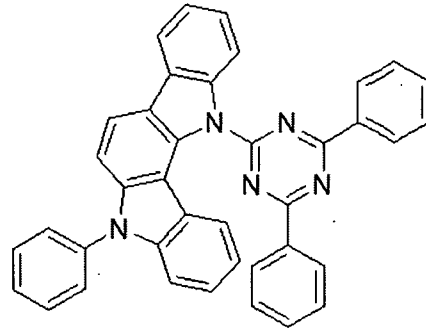
2-7



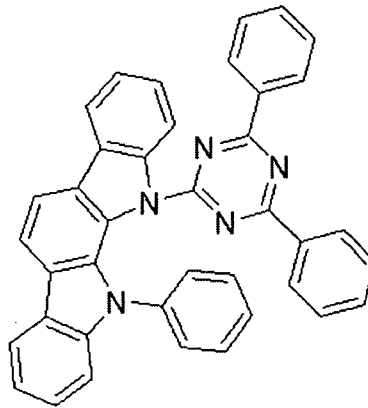
2-8



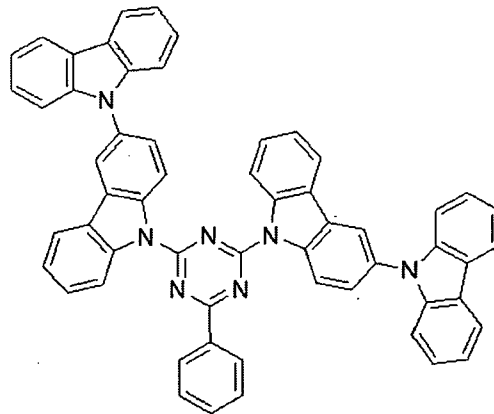
2-9



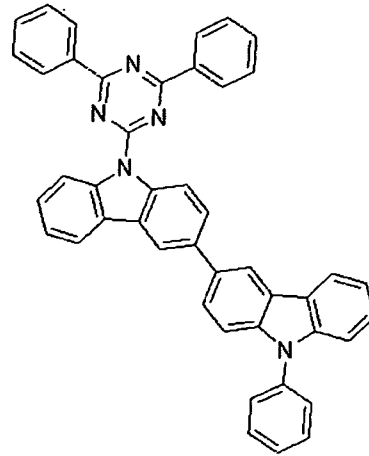
2-10



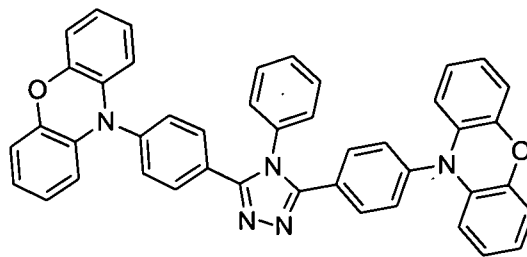
2-11



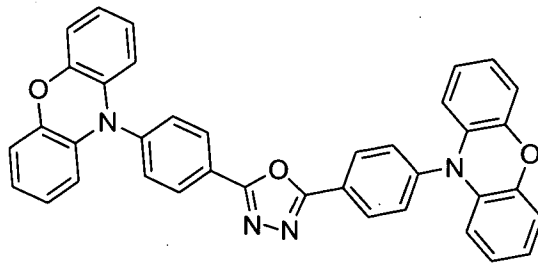
2-12



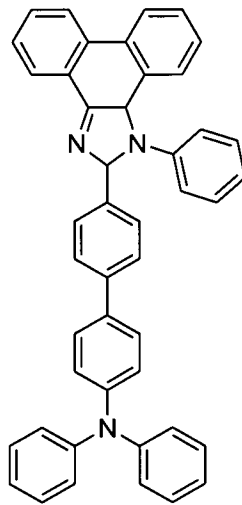
2-13



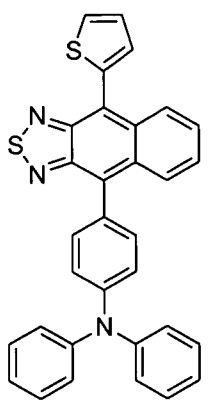
2-14



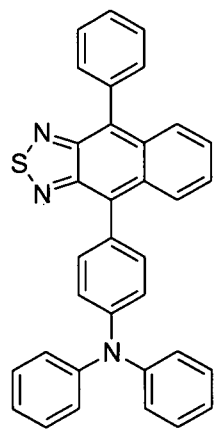
2-15



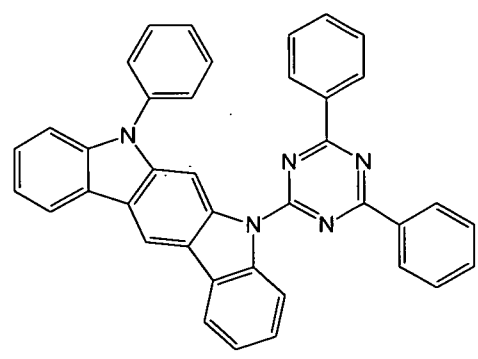
3-1



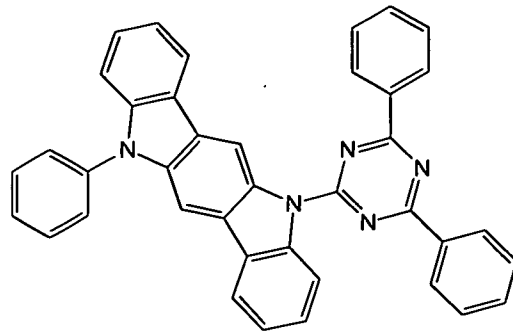
3-5



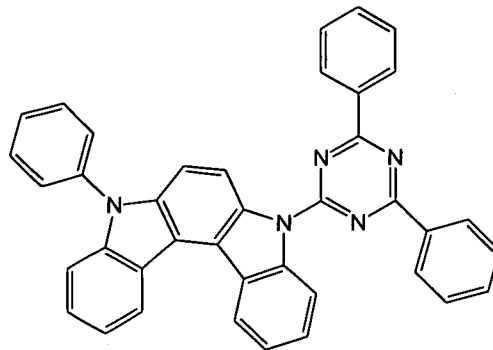
3-6



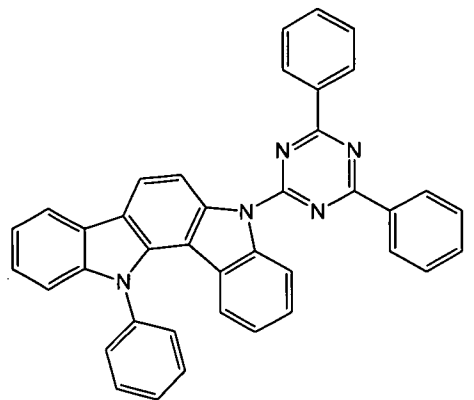
3-7



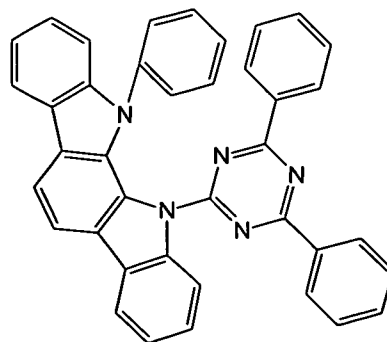
3-8



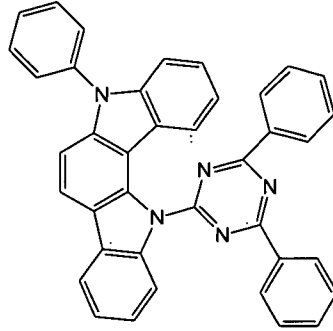
3-9



3-10



3-11



3-12。

【第10項】 根據請求項 1~9 中任一項所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，所述構成主體材料的兩種材料均為熱活化延遲螢光材料。

【第11項】 根據請求項 1~9 中任一項所述的熱活化敏化磷光有機電致發光器件，其中，構成主體材料的兩種材料，一種為熱活化延遲螢光材料，另一種為調節主體材料，該主體材料中的熱活化延遲螢光材料的三線態能級與調節主體材料的三線態能級相等。