

Research on the Technology for Improving the Purity of Fine Organic Materials Used in the Light-Emitting Layer of OLED Devices

Shihong Chu

Beijing Yunji Technology Co., Ltd., Beijing, 100094, China

Abstract

To address the issues such as the attenuation of device luminous efficiency, shortened lifespan, and color deviation caused by trace impurities in the fine organic materials of OLED devices, and to achieve high-purity production of organic luminescent materials and their industrialization, a combined technology of raw material purification, optimization of synthesis processes, multi-step purification, and precise impurity detection was employed for research. The synthesis reaction parameters were adjusted, the purification process system was selected, and a trace impurity detection platform was established to complete the entire process of organic luminescent material purity improvement from laboratory synthesis to industrialization. After the combined purification process of recrystallization, column chromatography, and vacuum sublimation, the purity of the core organic material of the OLED luminescent layer can be increased to over 99.99%, the content of metal ion impurities can be reduced to below 1 ppm, and the content of organic impurities can be reduced to below 5 ppm. The adjusted preparation process can effectively suppress the occurrence of side reactions and reduce impurity generation at the source.

Keywords

OLED devices; Light-emitting layer; Fine organic materials; Purity improvement; Purification process

OLED 器件发光层用精细有机材料纯度提升技术研究

储士红

北京云基科技股份有限公司, 中国·北京 100094

摘要

针对OLED器件发光层精细有机材料内微量杂质导致的器件发光效率衰减、寿命缩短、色偏等问题,采用合成工艺优化、多步纯化联用等组合技术,通过调节合成反应参数、筛选纯化工艺体系、搭建痕量杂质检测平台,实现从实验室合成到工业化纯化的有机发光材料全流程纯度提升,目标。结果表明,经重结晶-柱层析-真空升华三步纯化组合工艺处理后,可将OLED发光层核心有机材料纯度提至99.99%以上,把金属离子杂质含量降到1 ppm以下,把有机杂质含量降到5 ppm以下;调整后的制备工艺可有效压制副反应产生,从源头减少杂质生成。

关键词

OLED器件; 发光层; 精细有机材料; 纯度提升; 纯化工艺

1 引言

OLED器件依托自发光、柔性显示、响应速度快等特性,为新一代显示和照明技术的核心发展方向,发光层精细有机材料属OLED器件核心组成部分,纯度高低直接决定器件的发光效率、使用寿命与显示精度^[1]。精细有机发光材料合成及制备阶段,易受原料含杂质、合成副反应、纯化不彻底等影响引入少量有机杂质和无机杂质,金属离子杂质可充当电荷传输陷阱,有机杂质会诱发非辐射复合,两者都会造成器件性能大幅下降,高纯度属于OLED发光层有机材料的

核心技术指标^[2]。现阶段精细有机发光材料的纯化存在单步工艺纯化效率偏低、杂质检测精度欠缺、合成与纯化工艺衔接性弱等问题,限制OLED器件性能提升^[3]。

2 OLED 器件发光层用精细有机材料纯度提升技术

2.1 原料精制与合成工艺

本次实验采用合成DOBPF和NPB的核心工业级原料,用重结晶加减压蒸馏的组合工艺做精制处理。精细有机发光材料合成时产生的杂质,主要来自未反应原料、反应副产物与催化剂残留,改良合成工艺靠多参数协同调节,从3个维度阻断杂质生成源头。一是精准把控原料摩尔比和反应时间,促原料充分反应,降低未反应原料残留量;二是把控合

【作者简介】储士红(1980—),男,中国安徽金寨县人,硕士,高级工程师,从事显示材料研发与产业化研究。

适的反应温度和反应氛围,抑制茱环、芳胺环出现氧化、裂解等副反应,减少有机副产物产出;三是优化催化剂投放量,保障催化活性合格时,降低催化剂残留量,减少金属离子杂质占比。

2.2 多步纯化与联用工艺

仅靠一种纯化工艺没法提纯出高纯度的 OLED 发光层有机材料,本研究先单独测试重结晶、柱层析、真空升华、溶剂萃取这 4 种常用纯化工艺,选取 DOBPF 粗产物作为研究样本,分析各单步工艺的最优参数与纯化效果,最终数据证实重结晶、柱层析、真空升华 3 种工艺的纯化效果明显,溶剂萃取工艺纯化效率不高,不适合高纯度纯化。重结晶工艺采用正己烷-二氯甲烷混合溶剂(体积比 3:1)充当结晶溶剂,经 60℃ 恒温溶解后,按 2℃/h 的速率匀速降温,把结晶温度设为 0~5℃,实施 2 次重结晶,把材料纯度从 98.8% 提至 99.5%,把金属离子杂质含量控制到 5 ppm 以内,把有机杂质含量降到 30 ppm 以下,慢速度降温能让晶体慢慢生长,降低晶体中杂质包埋占比,增加结晶纯度。柱层析工艺用硅胶做固定相,正己烷-乙酸乙酯混合溶剂(体积比 10:1)作为流动相,把上样量设定为硅胶质量的 1%~2%,洗脱流速设为 1~2 mL/min,做完柱层析分离后,把材料纯度从 99.5% 提高到 99.90%,把有机杂质含量降到 10 ppm 以下,可高效去除重结晶工艺难分离的结构相近有机杂质。真空升华工艺采用的工艺参数为真空度 1×10^{-4} Pa、升华温度 220~230℃、保温时间 4~5 h。

3 痕量杂质检测平台搭建与纯度验证

3.1 痕量杂质精准检测平台搭建

本研究采用 HPLC-MS、ICP-MS、GC 等仪器,建成适

配 OLED 精细有机材料的痕量杂质检测平台,精准甄别有机杂质和无机杂质。检测有机杂质,采取 HPLC-MS 联用技术,用高效液相色谱分离杂质,质谱实现杂质定性和定量,检测下限为 1 ppm,能有效甄别材料里痕量有机副产物、未反应原料等有机杂质;针对金属离子杂质开展检测,采用 ICP-MS 技术,借助电感耦合等离子体实现样品离子化,靠质谱仪检测离子质荷比,精准量化金属离子,可实现 0.1 ppm 检测限,可检测多种 OLED 材料里常见的 Fe、Cu、Pd、Na 等金属离子杂质;检测小分子挥发性杂质,采取 GC 技术,最低可检测 0.5 ppm,能有效甄别材料内的溶剂残留和小分子挥发性杂质。

3.2 高纯度有机材料的结构与纯度验证

运用核磁共振波谱仪($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)、高分辨质谱仪(HRMS),表征经多步纯化联用工艺处理的 DOBPF 和 NPB 的结构,两种材料的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图与标准谱图完全相符,无杂峰显现;HRMS 测得的分子量与理论分子量偏差控制在 ± 0.002 范围内,证明纯化工艺没改动材料的分子结构,纯化操作没破坏材料的核心结构。用 HPLC 面积归一化法验证材料纯度,DOBPF 与 NPB 的 HPLC 谱图均呈现单一色谱峰,无杂质峰检出,纯度全部达到 99.99% 以上。

4 OLED 器件发光层用精细有机材料纯度提升效果

4.1 原料精制的杂质去除效果

由表 1 可知,采用重结晶-减压蒸馏联用工艺提纯后,各类核心原料纯度均升至 99.0% 以上,把金属离子杂质含量压低到 3 ppm 以下,把有机杂质含量降到 20 ppm 以下。

表 1 原料精制前后的纯度与杂质含量对比

原料名称	精制工艺	精制前纯度 (%)	精制后纯度 (%)	精制后金属离子杂质 (ppm)	精制后有机杂质 (ppm)
茱	乙醇重结晶+减压蒸馏	98.2	99.5	< 3	< 20
1-萘胺	正己烷重结晶	98.5	99.6	< 2	< 15
溴苯	减压蒸馏+分子筛干燥	98.0	99.4	< 1	< 18
溴代联苯	二氯甲烷重结晶	98.3	99.5	< 2	< 16

4.2 多步纯化联用工艺纯度提升效果

单步纯化工艺筛选后的结果,搭建重结晶-柱层析-真空升华三步纯化联用流程,纯化处理 DOBPF 和 NPB 粗产物,先通过优化后的重结晶工艺对粗产物做初步提纯,去除大部分无机杂质和大分子有机杂质,把材料纯度升到 99.5% 以上;借助柱层析工艺分离结构相近的有机副产物,把纯度提至 99.90% 以上;收尾用真空升华工艺做深度纯化,移除痕量金属离子杂质与小分子有机杂质,产出超高纯度材料。

4.3 高纯度有机材料的 OLED 器件应用效果

测试高纯度精细有机材料对 OLED 器件性能的提升效果,采用两种不同工艺制备的材料制作 OLED 器件,分别是多步纯化联用工艺产出的高纯度材料,器件采用经典底发

射结构:ITO/HTL/EML/ETL/Al,空穴传输层(HTL)采用 NPB,发光层(EML)采用 DOBPF,电子传输层(ETL)由三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)构成,全部功能层都采用真空热蒸镀法制备,蒸镀速率设为 0.1~0.2 nm/s,蒸镀真空度设为 5×10^{-4} Pa,该器件有效发光面积是 4 mm²。用器件光电性能测试系统,测试两种材料制备的 OLED 器件的发光效率、亮度、色坐标等性能。高纯度材料生产的 OLED 器件,最大发光效率达 32.5 cd/A,较普通纯度材料做的器件提升 28%;最大亮度值达 18500 cd/m²,色坐标为(0.152, 0.063),与标准蓝光色坐标(0.150, 0.060)的偏差仅为 0.005,而普通纯度材料制备的器件色坐标为(0.165, 0.082)存在显著色偏。

5 结语

要提高 OLED 器件发光层精细有机材料的纯度，需建立原料精制 - 合成优化 - 多步纯化 - 杂质检测的全流程技术体系，围绕杂质源头控制、过程抑制、末端去除、效果验证 4 个环节，实现高纯度材料制备，单独优化某个环节，实现不了 99.99% 以上的超高纯度指标。未来可大量采用工艺适配性良好的纯度提升技术体系，实现茈类、芳胺类等多种 OLED 发光层精细有机材料的高纯度制备，给 OLED 核心

材料的高纯度、规模化制备找了可行的技术方向。

参考文献

- [1] 邢锦涛.成膜特性对OLED器件性能影响[J].中国科技信息, 2023, (03):116-119.
- [2] 邹源佐, 王丹.印刷OLED显示用发光材料进展[J].中国材料进展, 2021, 40(06):454-462.
- [3] 王海燕, 王宇, 李向阳, 等.高效磷光OLED材料的设计、合成与性能[J].化工设计通讯, 2020, 46(07):42-43.