



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 02113382.4

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1164712C

[22] 申请日 2002.2.22 [21] 申请号 02113382.4

[71] 专利权人 四川大学

地址 610064 四川省成都市望江路 29 号

[72] 发明人 谢明贵 杨占坤 黄 艳 蒋 青

审查员 沈 璘

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公
司

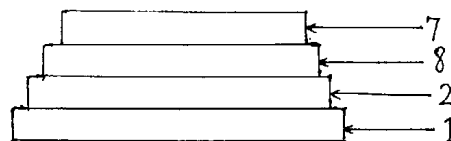
代理人 刘双兰

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

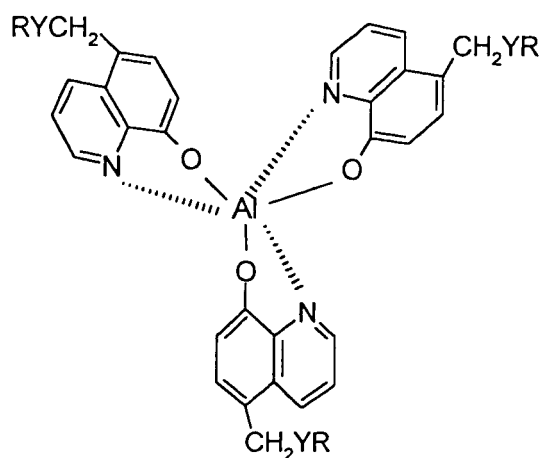
[54] 发明名称 有机电致发光材料及其电致发光器件

[57] 摘要

本发明涉及有机电致发光材料及其电致发光器件。采用在 8-羟基喹啉合铝的喹啉环 5 位上引入基团，设计合成了 8-羟基喹啉合铝衍生物发光材料。该发光材料既保持了 8-羟基喹啉合铝良好发光性能及电子传输能力，又能均匀相溶于有机聚合物中。本发光材料还可按发光颜色对其种类和比例加以复配成新的发光材料。用本发光材料制成的电致发光器件为单层复合功能膜发光器件，复配的发光材料可使发光器件发出各种颜色的光，包括白光。本发明电致发光器件结构简单、易于调控、且节约材料。本发明克服了发光聚合物材料制作难度大、难于精制、颜色单一以及小分子发光材料制作发光器件需高真空蒸镀及复杂制作工艺等缺点。



1、一种有机电致发光材料，其特征在于采用在 8-羟基喹啉合铝的喹啉环 5 位上引入基团，制成了 8-羟基喹啉合铝的衍生物发光材料，该发光材料具有以下结构：

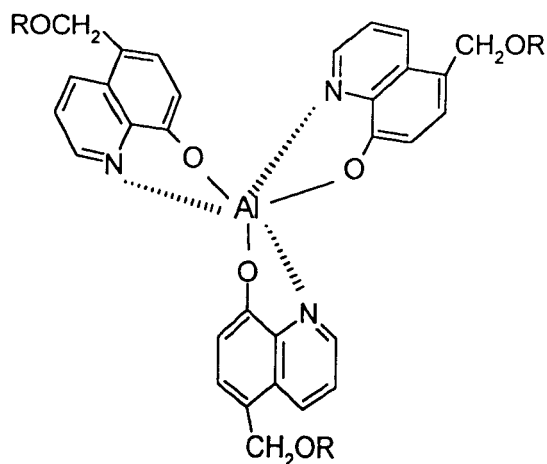


上述结构式中 Y 代表：O、S；

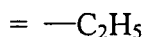
R 代表：• 含有 1—12 个碳原子的烷基，环烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基；

• $-\text{COR}_1$ ， $-\text{COOR}_1$ ，其中 $\text{R}_1=\text{H}$ 、含有 1—6 个碳原子的烷基和/或环烷基和/或芳香基。

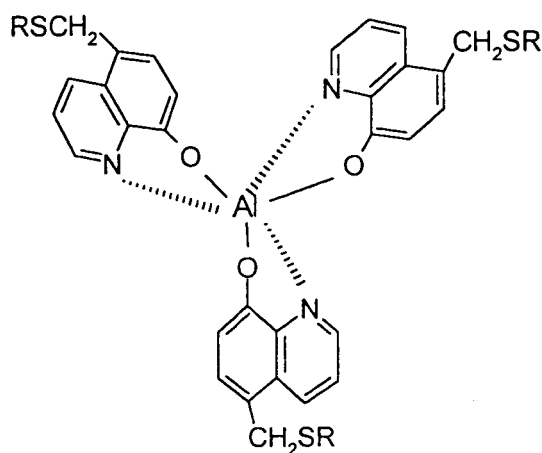
2、按照权利要求 1 所述的发光材料，其特征在于 8-羟基喹啉合铝衍生物中优选的发光材料是 5-烷氧甲基-8-羟基喹啉合铝，该发光材料具有如下结构：



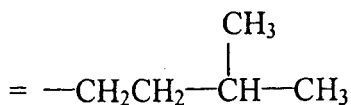
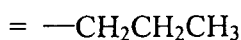
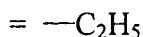
上述结构式中 $\text{R} = -\text{CH}_3$



3、按照权利要求1所述的发光材料，其特征在于8-羟基喹啉合铝衍生物中又一优选的发光材料是5-烷基硫甲基-8-羟基喹啉合铝，该发光材料具有如下结构：



上述结构式中 $\text{R} = -\text{CH}_3$



4、按照权利要求1或2或3所述的发光材料，其特征在于既可以是8-羟基喹啉合铝衍生物，还可以是两种或以上的有机电致发光材料的混合物，即可以按发光颜色要求对其种类和比例加以复配，制成新的有机电致发光材料。

5、按照权利要求1所述的发光材料，其特征在于可将上述制成的8-羟基喹啉合铝衍生物发光材料与载流子传输材料及聚合物载体混溶于有机溶剂中，搅拌成一均匀溶液，然后将该溶液旋涂在基片上，则可制成单层复合功能膜的电致发光器件。

有机电致发光材料及其电致发光器件

一、技术领域

本发明涉及电子材料技术领域，特别是涉及有机电致发光材料及其电致发光器件。

二、背景技术

有机电致发光(OEL)是有机材料在外加电场作用下被激发而发光的现象，即通过有机材料将电能直接转变为光能的一种能量转换方式。这是一门在近十年来才得到迅速发展的新兴交叉学科，它涉及有机功能材料、光电子技术及物理、信息及显示材料和技术等领域。由于其作为平板显示器具有与常见显示器无可比拟的优势，故成为当今国际研究的热点。

早在六十年代，就有人实验观察到了苋的蓝色电致发光。而有机电致发光材料用于发光器件(OELD)获得划时代发展是在八十年代后期，例如美国 Eastman kodak 公司的 C.W.Tang 等人用小分子电致发光材料制作出双层电致发光器件，低电压下发出绿光[Appl.Phys.Lett,51(1987)913]。随后，英国剑桥大学 J.H.Bveronghs 等人首次用聚合物电致发光材料制作了单层结构的电致发光器件[Nature, 347(1990)539]。从此，有机电致发光材料的研究向有机物小分子和聚合物两个方向纵深发展，并成为平板显示器研究的又一热点。

目前，电致发光器件的制作主要有两种方法——真空蒸镀和旋涂成膜。小分子发光材料用于制作发光器件主要采用真空镀膜法，一般是在真空度为 10^{-4} 帕的真空室里，在氧化铟锡(ITO)导电玻璃基片上按顺序蒸镀上缓冲层、空穴传输层、发光层和电子传输层在内的有机功能材料，最后蒸镀上金属电极。如日本畚野真仪、佐藤佳晴制作的多层小分子电致发光器件，其结构为：ITO/阳极缓冲层/空穴传输层/发光层/电子传输层/Ca。[日本公开特许公报，特开平 11-16680]。小分子发光材料用于制作发光器件的方法其真空度要求高，因而制作成本也高，工艺要求相对复杂，制作周期较长，而且实现大面积显示有一定困难。用聚合物电致发光材料制作发光器件的方法，目前较成熟、常用的是旋涂法。首先将聚合物电致发光材料溶解在有机溶剂中，再滴加到 ITO

玻璃基片上,用匀胶机甩出很薄的膜,最后真空蒸镀上金属电极。发光器件结构:ITO/PVK+TAZ(20nm)(甩胶)/Alq3(40nm)(蒸镀)/Mg:Ag.[Chem.Lett,1991,1267]。

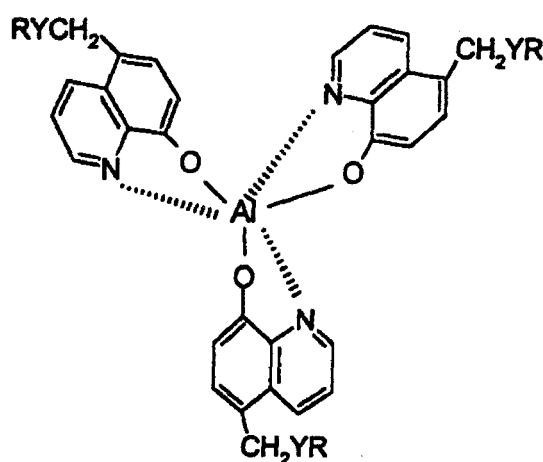
聚合物电致发光材料虽然通过旋涂法易于制作发光器件且玻璃化转变温度高,不易出现界面分相问题,但其合成时难于进行分离和提纯,而要获得分子量分布窄的高聚物更加困难,从而直接影响发光器件的效果。

8-羟基喹啉是目前作为有机电致发光材料中发绿光的性能最好的一个化合物。但8-羟基喹啉不溶于常见的有机溶剂,则难以通过匀胶过程制作电致发光器件,因而现有的方法都是用真空蒸镀膜的方法才能达到成膜效果。

三、发明内容

本发明则是针对上述有机电致发光材料及其用于制作电致发光器件中所存在的缺陷,提出对8-羟基喹啉合铝的结构进行改造,即在喹啉环5位上引入基团,设计合成为8-羟基喹啉合铝的系列衍生物。它们是在不影响8-羟基喹啉合铝共扼体系的前提下,既保持了其良好的发光性能及电子传输能力,又能均匀稳定地相溶于有机聚合物中的一类化合物。将8-羟基喹啉合铝的衍生物与载流子传输材料及聚合物载体混溶于有机溶剂中,搅拌成一均匀溶液,然后将该溶液旋涂在基片上则可制成单层复合功能膜的电致发光器件,该发光器件结构简单、操作方便,且节约材料。

本发明设计合成的有机电致发光材料8-羟基喹啉合铝衍生物,具有以下结构:

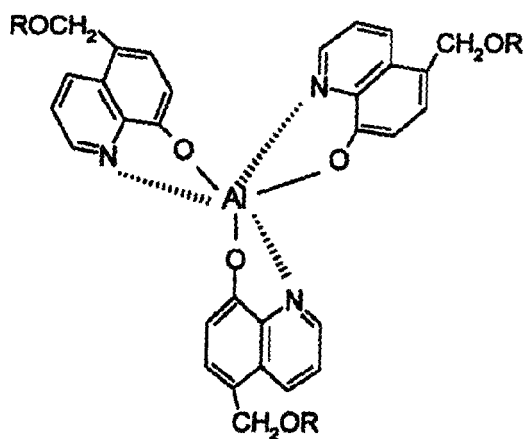


上述结构式中 Y 代表: O、S;

R 代表: • 含有 1—12 个碳原子的烷基, 环烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基;

• —COR₁, —COOR₁, 其中 R₁=H、含有 1—6 个碳原子的烷基和 / 或环烷基和 / 或芳香基。

本发明优选的有机电致发光材料是 5-烷氧甲基-8-羟基喹啉合铝衍生物, 其结构如下:



上述结构式中 R= —CH₃ (化合物 1);

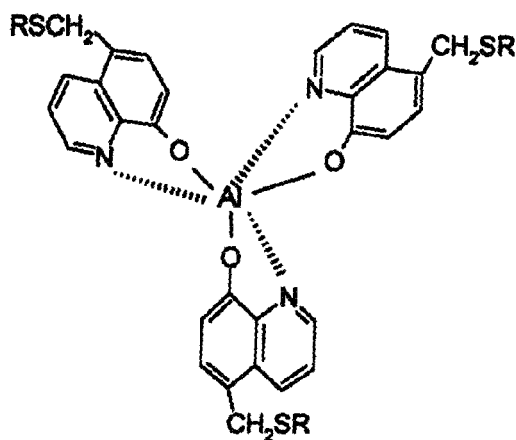
= —C₂H₅ (化合物 2);

= —CH₂CH₂CH₃ (化合物 3);

= —CH₂CH₂CH₂CH₃ (化合物 4);

= —CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃ (化合物 5)。

本发明又一优选的有机电致发光材料是 5-烷基硫甲基-8-羟基喹啉合铝衍生物, 其结构如下:



上述结构式中 R= —CH₃ (化合物 6);

= —C₂H₅ (化合物 7);

= —CH₂CH₂CH₃ (化合物 8);

= —CH₂CH₂CH₂CH₃ (化合物 9);

CH₃
|
= —CH₂CH₂—CH—CH₃ (化合物 10)。

以上所述化合物都是具有很好的光致发光和电致发光性能以及电子传输能力,而且易溶于有机溶剂并在有机聚合物的基质中非常稳定,且相互溶合。

本发明的有机电致发光材料既可以是 8-羟基喹啉合铝衍生物,也可以是其他种类的发光材料,还可以是两种或以上的有机电致发光材料的混合物,即可以按发光颜色要求对其种类和比例加以复配,制成新的电致发光材料。

本发明的有机电致发光材料具有如下特点:

- 1、本发明避免了聚合物电致发光材料在合成过程中分子量分布难以控制以及分离、提纯的难度。
- 2、本发明发光材料克服了 8-羟基喹啉合铝难溶于有机溶剂的缺点。
- 3、本发明有机电致发光材料可以按发光颜色要求对其种类和比例加以复配,制成新的发光材料。
- 4、本发明的有机电致发光材料由于易溶于有机溶剂,与聚合物载体复配溶解匀胶成膜后,能形成均匀、透明的薄膜。

四、附图说明

图 1 为现有技术小分子电致发光材料采用真空蒸镀法制作的双层夹心结构发光器件结构示意图。

图 2 为现有技术聚合物电致发光材料采用旋涂法加蒸镀法制作的单层夹心结构发光器件结构示意图。

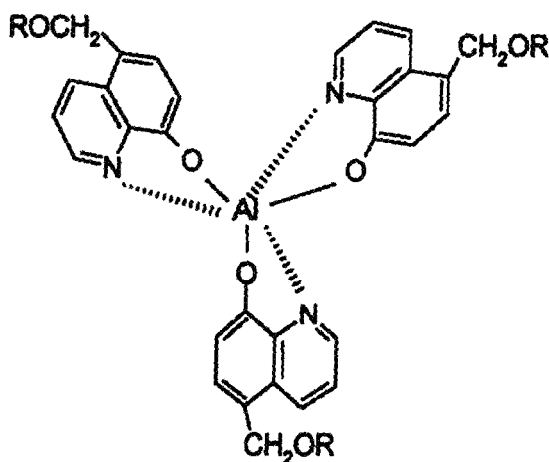
图 3 为本发明 8-羟基喹啉合铝衍生物有机电致发光材料制作的单层复合功能膜发光器件结构示意图。

图中 1 为玻璃基片, 2 为 ITO 导电层, 3 为阳极缓冲层, 4 为空穴传输层, 5 为发光层, 6 为电子传输层, 7 为金属电极, 8 为复合功能膜。

五、具体实施方式

下面结合实施例对本发明提出的有机电致发光材料作进一步说明。

本发明优选的有机电致发光材料是 5-烷氧甲基-8-羟基喹啉合铝衍生物，其结构如下：



上述结构式中 R= —CH₃ (化合物 1)；

= —C₂H₅ (化合物 2)；

= CH₂CH₂CH₃ (化合物 3)；

= —CH₂CH₂CH₂CH₃ (化合物 4)；

= —CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃ (化合物 5)。

首先制备中间体化合物：

中间体化合物 5-氯甲基-8-羟基喹啉盐酸盐的合成：

取 15 克 8-羟基喹啉放入反应瓶中，加入 36 毫升甲醛溶液、36 毫升浓盐酸置于冰水浴内，通入氯化氢气体，反应 4 小时。然后抽滤沉淀，并用乙醚洗沉淀 2 次，红外灯下烘干，即得产品 18 克，熔点，283℃ (分解)。

实施例一 (化合物 1 的合成)：

化合物样品的制备：

取 10 克 5-氯甲基-8-羟基喹啉盐酸盐与 100 毫升甲醇回流反应 3 小时，反应液倒入 250 毫升水中，用碳酸钠 (Na₂CO₃) 溶液中和，此时有大量固体析出，再进行抽滤固体产物、水洗，正己烷重结晶得 8.3 克 5-甲氧甲基-8-羟基喹啉，熔点(mp)79~80℃。

将 3 克 5-甲氧甲基-8-羟基喹啉溶于 20 毫升乙醇和 7 毫升水的混合溶液中，滴加含有 0.78 克氯化铝的水溶液，搅拌 20 分钟，用 Na_2CO_3 （碳酸钠）溶液调 pH 值至 5-6 析出沉淀，抽滤沉淀，水洗得粗品 1.9 克，乙醇中重结晶得纯品化合物 1。其结构已被核磁共振谱及元素分析所证明。

实施例二（化合物 2 的合成）：

化合物样品的制备：

按照合成化合物 1 的方法进行，只要将甲醇换成乙醇，粗品用乙醇和乙醚混合溶剂纯化即可。

实施例三（化合物 3 的合成）：

化合物样品的制备：

按照合成化合物 1 的方法进行，只要将甲醇换成正丙醇，粗品用乙醇和乙醚混合溶剂纯化即可。

实施例四（化合物 4 的合成）：

化合物样品的制备：

取 5-甲氧甲基-8-羟基喹啉 10 克与 100 毫升正丁醇回流反应 4 小时，冷却、析出黄色固体 5-丁氧甲基-8-羟基喹啉盐酸盐，抽滤，用乙醚洗，真空干燥得 9.2 克，络合物的制备方法同上，用乙醇和乙醚混合溶剂纯化即可。

实施例五（化合物 5 的合成）：

化合物样品的制备：

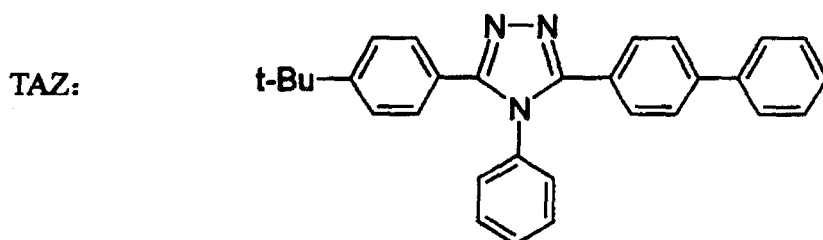
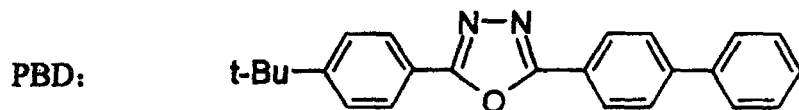
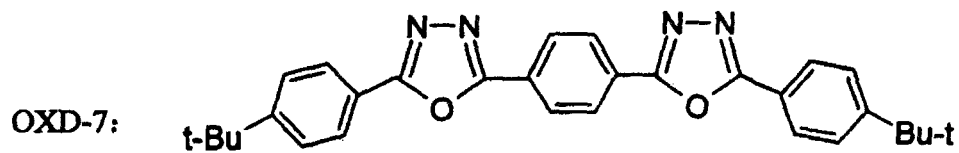
按照合成化合物 4 的方法进行，只要将 100 毫升正丁醇换成异戊醇即可。

下面结合附图对本发明电致发光器件作进一步说明。

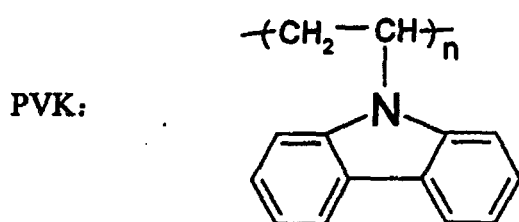
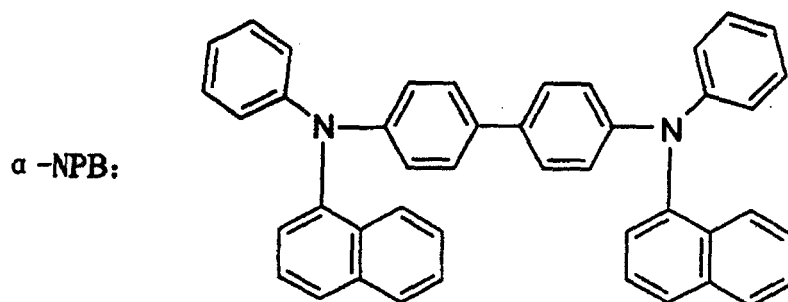
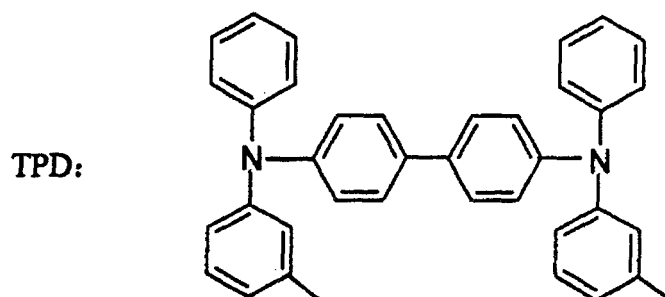
本发明电致发光器件由玻璃基片 1、低阻的 ITO 导电层 2、复合功能膜 8 及金属电极 7 组成。复合功能膜 8 替代了阳极缓冲层 3、空穴传输层 4、发光层 5 以及电子传输层 6。复合功能膜是将 8-羟基喹啉合铝衍生物有机发光材料、空穴传输材料和载体聚合物混溶于有机溶剂搅拌成一均匀溶液，再将该均匀溶液旋涂在 ITO 导电玻璃基片上制成单层复合功能膜，然后镀上金属电极即制备成单层复合功能膜的电致发光器件，该发光器件可以发出绿光。本发明电致发光器件的方块电阻要求在 10 欧/口以下。ITO 玻璃基片使用前需进行清洁处理。本发明发光器件用复配后的有机电致发光材料制作，便

可使发光器件发出各种颜色的光，甚至发出白光。

本发明电致发光器件所用载流子传输材料的选择可为电子传输材料和空穴传输材料两大类，常用的电子传输材料有 OXD-7、PBD、TAZ 等，其结构如下：



常用的空穴传输材料有 TPD、 α -NPB、PVK 等，其结构如下：



本发明每个发光器件中只采用一种化合物作为载流子传输材料，其效果较好的空穴传输材料是 TPD、PVK，载流子传输材料与发光材料重量比在 1:0.55~1:3 之间，最佳效果是 1:0.5~1:2 之间。本发明的玻璃基片 1 上还可以镀金，以镀金玻璃作为基片。

本发明可以作为载体的聚合物材料有聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、(一、二、三或四) 烷酯、聚苯乙烯、也可以是两种或多种单体的共聚物或上述聚合物的混合物，聚合物载体在形成复合功能膜后，其重量与总质量的比例是 10%~40%，最佳比例是 15%~30%之间。

常用的有机溶剂有甲苯、二甲苯、二氯乙烷、氯仿等。

本发明制作电致发光器件其旋涂旋转速度选择在 1000~3000 转/分，最佳转速在 1500~2500 转/分，室内温度在 20~25℃。

作为电致发光器件的阴极材料可选用铝、镁银合金、钙、铯/铝等金属电极，效果最佳的是钙和镁/银金属电极。

本发明电致发光器件具有如下特点：

- 1、本发明电致发光器件为单层复合功能膜的发光器件。
- 2、本发明电致发光器件制作过程操作简便，既保持了传统方法的优点，又省去了高真空蒸镀的复杂工艺，且易于调控，节约材料。
- 3、本电致发光器件结构简单，不需多层蒸镀。
- 4、本电致发光器件所发光可以按发光颜色要求设计，使用复配的有机电致发光材料，则可获得各种颜色的光，包括白光。

以下为本发明电致发光器件实施例：

实施例一

发光器件 1 结构 (图 3): ITO/化合物 1 + TPD + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 2 + TPD + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 3 + TPD + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 4 + TPD + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 5 + TPD + PC (2:2:1) /Al

发光器件 1 中均可发出与 8-羟基喹啉合铝光谱相似的绿色光，发射光的主峰在 520~526 纳米之间。发光亮度 200~500cd/m²。

实施例二

发光器件 2 结构 (图 3): ITO/化合物 1 + PVK + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 2 + PVK + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 3 + PVK + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 4 + PVK + PC (2:2:1) /Al

ITO/化合物 5 + PVK + PC (2:2:1) /Al

发光器件 2 中均发出与 8-羟基喹啉合铝光谱相似的绿色光, 发射光的主峰在 523~530 纳米之间。发光亮度 200~500cd/m²。

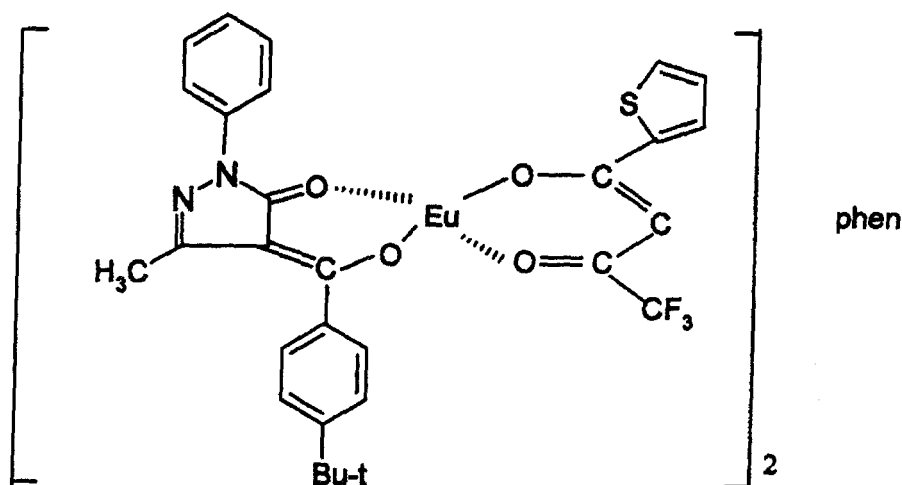
实施例三

本发光器件用复配后的有机电致发光材料制作, 其结构如下:

ITO/化合物 2 + PVK + Eu(TTA)₂(PMBBP)phen/Al

获得白光, 发光亮度 150 cd/m²。

其中 Eu(TTA)₂(PMBBP)phen 具有如下结构:



Eu(TTA)₂(PMBBP)phen 化合物的合成参见 Weiguo Zhu 等人 Synthetic Metal, 111-112 (2000), 445-447.

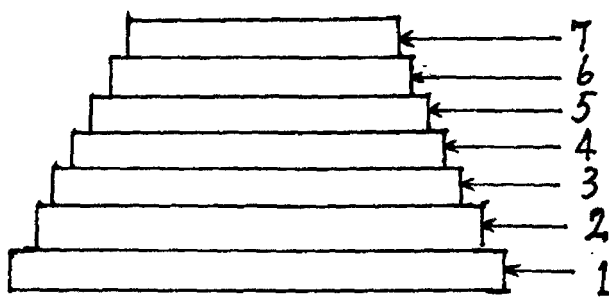


图 1

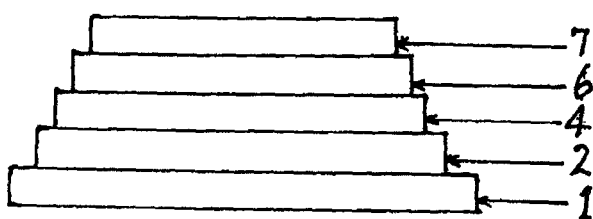


图 2

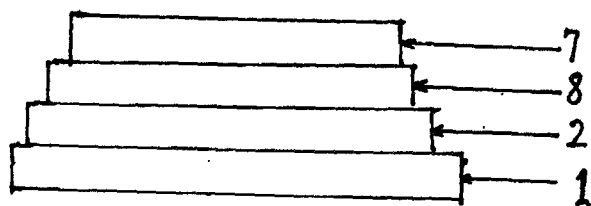


图 3

专利名称(译)	有机电致发光材料及其电致发光器件		
公开(公告)号	CN1164712C	公开(公告)日	2004-09-01
申请号	CN02113382.4	申请日	2002-02-22
[标]申请(专利权)人(译)	四川大学		
申请(专利权)人(译)	四川大学		
当前申请(专利权)人(译)	四川大学		
[标]发明人	谢明贵 杨占坤 黄艳 蒋青		
发明人	谢明贵 杨占坤 黄艳 蒋青		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	Y02B20/181		
其他公开文献	CN1367223A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光材料及其电致发光器件。采用在8-羟基喹啉合铝的喹啉环5位上引入基团，设计合成了8-羟基喹啉合铝衍生物发光材料。该发光材料既保持了8-羟基喹啉合铝良好发光性能及电子传输能力，又能均匀相溶于有机聚合物中。本发光材料还可按发光颜色对其种类和比例加以复配成新的发光材料。用本发光材料制成的电致发光器件为单层复合功能膜发光器件，复配的发光材料可使发光器件发出各种颜色的光，包括白光。本发明电致发光器件结构简单、易于调控、且节约材料。本发明克服了发光聚合物材料制作难度大、难于精制、颜色单一以及小分子发光材料制作发光器件需高真空蒸镀及复杂制作工艺等缺点。

